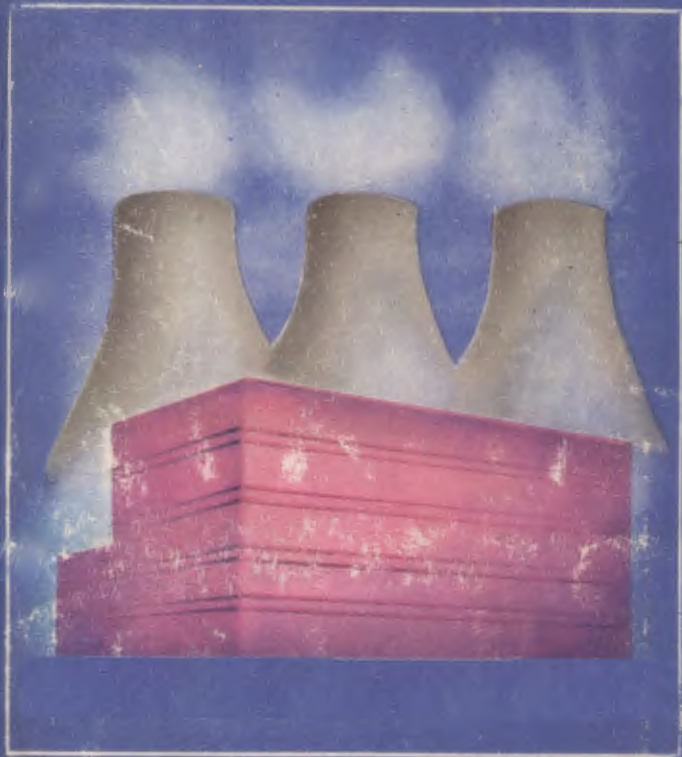


С.М. Гурвич, Ю.М. Кострикин



# ОПЕРАТОР ВОДОПОДГОТОВКИ

С. М. Гурвич, Ю. М. Кострикин

# **ОПЕРАТОР ВОДОПОДГОТОВКИ**

Издание второе, переработанное

МОСКВА, ЭНЕРГОИЗДАТ, 1981

ББК 31.37

Г 95

УДК 621.187.12:628.16:658.3—05

Рецензент А. С. Копылов

**Гурвич С. М. и Кострикин Ю. М.**

**Г 95** Оператор водоподготовки. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергоиздат, 1981. — 304 с., ил. 1 р. 20 к.

В книге изложен комплекс сведений, необходимых дежурному персоналу водоподготовительных установок на электростанциях и в промышленных и отопительных котельных. Описаны свойства воды и способы ее обработки в водоподготовительных установках. Подробно описаны операции, которые производит дежурный персонал при проведении анализов и управлении оборудованием водоподготовки. Первое издание книги вышло в 1974 г. Второе издание переработано с учетом пожеланий читателей.

Книга является практическим пособием для лаборантов и вахтенного персонала электростанций и котельных, а также для теплотехников, механиков и др.

Г  $\frac{30303-092}{051(01)-81}$  34-81. 2303030000

ББК 31.37

6П2.22

© Издательство „Энергоиздат“.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Необходимость выпуска первого издания книги «Оператор водоподготовки» мотивировалась тем, что, во-первых, в отечественной литературе по водоподготовке не затрагивались вопросы, касающиеся деятельности дежурного эксплуатационного персонала водоподготовительных установок на электростанциях и в промышленной энергетике; во-вторых, дежурный персонал водоподготовительных установок электростанций комплектуется в основном из лиц, получивших образование в объеме средней школы плюс профессионально-техническую подготовку, что не дает всей суммы знаний, необходимых этому персоналу; в-третьих, значительный контингент лиц, эксплуатирующих водоподготовительные установки в производственных котельных, часто не имеет специальной подготовки по вопросам технологии воды, а на небольших промышленных предприятиях эксплуатация таких установок нередко выполняется по совместительству машинистами, кочегарами и др.

При написании рукописи первого издания книги «Оператор водоподготовки» авторы исходили из следующих основных соображений.

1. Необходимо было дать читателям книги краткое, но достаточно полное представление о современном состоянии техники водоприготовления у нас и за рубежом. Вместе с тем, учитывая основной контингент читателей книги, нужно было, чтобы стиль изложения был максимально доходчивым, что, кроме того, облегчило бы использование ее лицами других специальностей (теплотехниками, механиками и др.) для общего ознакомления с основами водоподготовки.

2. Учитывая содержание программ профессионально-технического обучения эксплуатационного персонала водоподготовительных установок, а также наличие ведомственных типовых инструкций и руководящих материалов по вопро-

сам водоподготовки, их изложение в данной книге авторы свели до минимума. В частности, по этим же соображениям при описании оборудования водоподготовительных установок, а также различных лабораторных аппаратов и приборов авторы считали возможным ограничиться принципиальными схемами этих аппаратов, достаточными для понимания их технологической сущности.

3. Оператор водоподготовки, помимо выполнения возложенных на него действующими инструкциями текущих обязанностей, должен иметь возможность на основе повседневного наблюдения и изучения работы аппаратуры и происходящих в ней технологических процессов вносить рационализаторские предложения по повышению эффективности работы оборудования и установки в целом, способствующие экономии расхода реагентов и воды на собственные нужды водоподготовки и снижению себестоимости обработанной воды. Поэтому в данной книге особое внимание уделено рассмотрению сущности физико-химических процессов, протекающих в оборудовании водоподготовительных установок, что должно помогать эксплуатационному персоналу в его работе по повышению эффективности и к. п. д. обслуживаемых ими аппаратов.

В какой мере содержание первого издания книги «Оператор водоподготовки» обеспечило удовлетворительное выполнение изложенных выше соображений, можно судить по полученным издательством и авторами положительным отзывам от отдельных читателей, а также от некоторых районных химических служб электростанций. Вместе с тем независимо от этих отзывов следует признать, что первое издание популярного руководства для эксплуатационного персонала водоподготовительных установок нуждается в дальнейшем улучшении. Книга потребовала существенной переработки и дополнений, поскольку за период, истекший со времени выпуска ее первого издания, техника водоприготовления в большой и малой энергетике значительно продвинулась вперед. Следует также учесть появление с каждым годом новых контингентов лиц, нуждающихся в таком руководстве. Таким образом, все изложенные соображения убеждают в целесообразности переиздания книги «Оператор водоподготовки».

Основные, наиболее существенные изменения и дополнения, внесенные в содержание второго издания этой книги, сводятся к следующему.

Рассмотрены появившиеся за последние годы новые эффективные технологические процессы обработки воды и новые аппараты. Освещены особые условия водоприготовления и водного режима парогенераторов на атомных электростанциях. Рассмотрено состояние вопроса применения так называемого кислородного режима котлов. Изложены подробнее вопросы механизации водоподготовительных установок и значение непрерывных технологических процессов обработки воды. Дан анализ применения эксплуатационным персоналом электростанций действующих норм качества питательной и котловой воды. Кроме общих вопросов и технологии обезвреживания стоков электростанций, рассмотрены пути перехода к замкнутым системам, работающим с полным использованием всех или по крайней мере большинства отходов.

Некоторые главы, касающиеся объема оперативного физико-химического контроля воды и пара, сведений об основных методах количественного анализа и операций, выполняемых при его проведении, переработаны и сокращены.

Все замечания и предложения по второму изданию книги авторы просят направлять по адресу: 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10, Энергоиздат.

*Авторы*

## ГЛАВА ПЕРВАЯ

# ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

### 1.1. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ФИЗИКИ И ХИМИИ

**Строение вещества.** Прежде чем приступить к непосредственному рассмотрению водоподготовки и водно-химического режима электростанций, полезно вспомнить некоторые сведения из физики и химии, полученные в средней школе и имеющие отношение к процессам обработки воды, излагаемым в данной книге.

Современные основные представления о внутреннем строении вещества могут быть кратко сформулированы следующими положениями:

1) все вещества состоят из отдельных мельчайших частиц — атомов или молекул, представляющих собой объединение из нескольких одинаковых или различных атомов;

2) все атомы и молекулы находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения;

3) между атомами и молекулами действуют электрические и магнитные силы;

4) атом является сложным образованием, имеющим ядро, состоящее из протонов и нейтронов, и оболочку, состоящую из электронов.

В настоящее время известны 106 различных сортов атомов<sup>1</sup> или, как их называют, химических элементов, заполняющих клетки периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Все вещества окружающего мира образованы в результате соединения друг с другом в различных комби-

---

<sup>1</sup> Не считая изотопов, т. е. разновидностей химического элемента с одинаковым числом протонов в ядре (и электронов на орбитах), но с различным числом нейтронов.

нациях этих химических элементов (атомов). В центре каждого атома находится его ядро, состоящее из протонов и нейтронов. Вокруг ядра вращаются на различных расстояниях от него (орбитах) электроны, являющиеся самыми легкими из этих трех видов частиц.

Протон и электрон имеют противоположные, но равные по значению электрические заряды: у протона положительный заряд, у электрона отрицательный. Нейтроны не имеют электрического заряда. Так как атом в целом нейтрален, то количество вращающихся вокруг его ядра электронов равно количеству протонов в этом ядре.

Электроны располагаются на определенных уровнях, причем максимальное число их на каждом уровне вполне определено, а именно на ближайшем к ядру уровне, обозначаемом буквой *K*, может находиться не более двух электронов, на следующем *L* — восемь, далее *M* — восемнадцать, *N* — тридцать два.

Например, сто первый элемент, названный американскими физиками в честь нашего гениального ученого менделеевием, имеет 101 электрон, которые расположены следующим образом: *K* — 2, *L* — 8, *M* — 18, *N* — 32, *O* — 31, *P* — 8, *Q* — 2, а всего 101. Положительный заряд ядра атома этого элемента, естественно, также равен 101 единице.

Ядра большинства химических элементов при постоянном числе протонов и, следовательно, постоянной величине заряда могут отличаться различным числом нейтронов, что приводит к изменению массы элемента. Однако такие элементы, имеющие одинаковый заряд ядра и, следовательно, одинаковые химические свойства, должны помещаться в одной и той же клетке периодической системы Менделеева; они получили поэтому название изотопов, что по-гречески означает «занимающий то же место» («изос» — равный, «топос» — место).

Например, природный углерод *C* состоит из смеси трех изотопов, которые обозначаются  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{C}$ . Ядра их имеют соответственно шесть, семь и восемь нейтронов и все по шесть протонов. Количественные соотношения между ними:  $^{12}\text{C}$  — 98,892%,  $^{13}\text{C}$  — 1,108%;  $^{14}\text{C}$  — около  $2 \cdot 10^{-10}\%$ . Изотопы  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  устойчивы, а ядра  $^{14}\text{C}$  самопроизвольно распадаются. Этот самопроизвольный распад особенно характерен для тяжелых ядер, таких как ядра радия, тория, урана и т. д. Так, природный уран состоит из трех изотопов:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$ . Все они нестабильны, т. е. самопроиз-



вольно распадаются с различной скоростью. Скорость эта характеризуется так называемым периодом полураспада, т. е. временем, за которое распадается половина всего количества ядер данного изотопа. Для  $^{238}\text{U}$  этот период равен 4,5 млрд. лет, для  $^{235}\text{U}$  — 700 млн. лет, а для  $^{234}\text{U}$  — 248 тыс. лет.

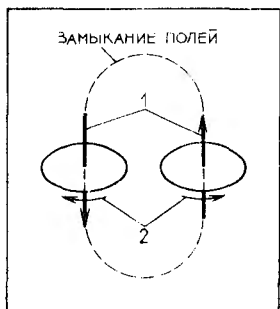


Рис. 1-1. Замыкание магнитных полей электронов. 1—магнитное поле; 2—направление вращения электронов.

Чрезвычайно важным свойством ядер  $^{235}\text{U}$  является способность к делению при захвате ими нейтронов. Так как при делении ядра освобождается огромная энергия, то  $^{235}\text{U}$  используется в качестве радиоактивного топлива в реакторах атомных электростанций. В дальнейшем для этой цели могут быть использованы и некоторые другие элементы, в частности плутоний. Энергия, освобождающаяся при делении  $^{235}\text{U}$ , огромна — 1 г его дает столько же энергии, сколько сгорание 3 т высокосортного каменного угля или около 2 т мазута.

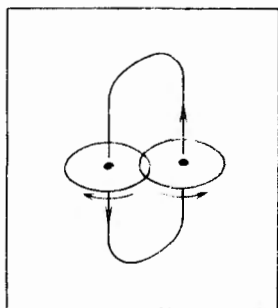
Соединение атомов происходит за счет электромагнитного взаимодействия их электронов. Число электронов, способных к таким взаимодействиям, определяет валентность атома, точнее, его максимальную валентность. Механизм этого взаимодействия связан с так называемым спином электрона, т. е. вращением его вокруг собственной оси. Это вращение обуславливает возникновение магнитного поля, направление которого определяется правилом буравчика (рис. 1.1). Электроны, имеющие противоположно направленные поля, образуют электронную пару. Например, в атомах инертных так называемых благородных газов — гелии, неоне, аргоне, криптона, ксеноне и радоне — все электроны

образуют пары; в атомах этих элементов нет неспаренных электронов, что и обуславливает их инертность. Атомы всех остальных элементов имеют неспаренные электроны, чем и обусловлена их химическая активность.

Атом водорода, например, обладает только одним электроном, поэтому два атома водорода энергично соединяются, образуя молекулу  $H_2$ . При этом замыкаются противоположно направленные магнитные поля и образуется пара электронов, в одинаковой степени принадлежащая обоим атомам (рис. 1.2). По этому же типу происходят соединения и различных атомов, например водорода и хлора, натрия и хлора и т. д. Однако образующиеся при этом пара или пары электронов в отличие от молекулы водорода могут уже располагаться не симметрично, а оттягиваться к тому атому, который обладает большим притяжением. Так образуются молекулы, имеющие различный характер связи между составляющими их атомами или атомными группами.

Валентная связь, осуществляемая парой электронов, в равной мере или почти в равной мере принадлежащих обоим соединяющимся атомам, называется неполярной. Напротив, связь, когда электронная пара резко оттянута

Рис. 1-2. Образование молекулы  $H_2$ .



к одному из атомов, называется полярной или ионной. Промежуточные положения наиболее часты. В качестве примеров можно привести молекулы фтора (неполярная связь), фтористого натрия (ионная связь) и фтористого водорода (промежуточное состояние). Примеры эти схематично показаны на рис. 1.3.

Молекулы электролитов, т. е. веществ, водные растворы которых проводят электрический ток, принадлежат к соединениям ионного типа. В молекулах соединений ионного типа или имеется ионная связь, или легко возникает под поляризующим действием молекул воды. Например, связь в молекуле  $\text{HCl}$  гораздо ближе к неполярному типу, чем

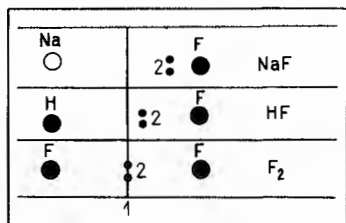


Рис. 1-3. Положение электронной пары в молекулах  $\text{NaF}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{F}_2$ .

1 — нейтральная линия; 2 — электронные пары.

к ионному. Однако в водном растворе это вещество практически полностью диссоциирует на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . В молекуле  $\text{CaSO}_4$  связь  $\text{Ca} - \text{SO}_4$  ионная и в растворе молекула диссоциирует на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Связь же между серой и кислородом в радикале  $\text{SO}_4^{2-}$  неполярная и никакой диссоциации этот радикал не подвергается. Такова же связь между азотом и кислородом в  $\text{NO}_3^-$ , фосфором и кислородом в  $\text{PO}_4^{3-}$  и т. д.

Какова величина атомов и молекул? Наше зрение не позволяет видеть их непосредственно вследствие особенностей устройства глаза и угла зрения, под которым мы видим те или иные предметы. Оптические микроскопы расширяют пределы видимости, но и с их помощью нельзя увидеть атомы. Единицей, удобной для измерения частичек, видимых в микроскоп, является микрометр (мкм), который в тысячу раз меньше миллиметра:  $1 \text{ мкм} = 10^{-3} \text{ мм}$ . Часто также пользуются единицей, равной  $10^{-10} \text{ м}$  (0,1 нм), которая в десять миллионов раз меньше миллиметра.

Современные оптические микроскопы дают увеличение рассматриваемого предмета примерно до 2000 раз, что позволяет видеть частицы размером около 0,1 мкм. Значительно бóльшие возможности предоставляет электронный микроскоп, в котором вместо световых лучей используются электронные лучи, т. е. поток быстро летящих в вакууме мельчайших частиц отрицательного электричества (электронов). Электронный микроскоп дает возможность увеличения до 100 тыс. раз и более, при этом можно видеть частицы

размером до 0,1 нм и даже отдельные молекулы-гиганты, характерные для белковых веществ и некоторых пластических масс, насчитывающих по несколько тысяч атомов. Однако молекулы большинства наиболее распространенных в природе веществ состоят не более чем из 5—10 атомов. Для измерения величины таких молекул применяют различные косвенные методы.

Одним из таких методов является рентгеноструктурный анализ, использующий зависимость между углом отклонения рентгеновского луча, длиной его волны и расстоянием между атомами. Достаточно точный метод определения величины молекул предложен английским физиком Пайерлсом путем сопоставления размеров молекул и броуновских частиц.

Размеры молекул наиболее распространенных веществ, например воды, ряда солей и минералов и т. п., определенные различными методами, колеблются в пределах 3—15 нм. Чтобы лучше представить себе, насколько малы такие молекулы, достаточно указать, что если уложить в ряд 10 млн. этих частиц, то они образуют цепочку длиной всего лишь в 5 мм. Таким образом, можно себе представить какое огромное количество атомов и молекул содержит каждый даже самый малый кусочек любого вещества. Так, если взять капельку воды объемом около 1 мм<sup>3</sup>, то в ней содержится около 10<sup>20</sup> молекул. В то же время некоторые вещества состоят из огромных молекул. Например, молекулы белков или различных полимерных материалов имеют размеры около десятков микрон.

**Движение атомов и молекул.** Все атомы и молекулы любого вещества находятся в беспрестанном и хаотическом движении. Это движение носит название теплового движения молекул, так как температура тела определяет его интенсивность, т. е. среднюю скорость движения. При этом следует учесть, что каждая отдельная молекула проходит по прямой линии очень короткие расстояния, в среднем около нескольких тысячных долей миллиметра, после чего она сталкивается с другой молекулой и ее скорость и направление движения как-то меняются, затем она снова сталкивается и т. д. Молекулы воды как бы беспорядочно мечутся в относительно небольшом объеме. Косвенное представление об этом движении дает так называемое броуновское движение, названное по имени шотландского ботаника Брауна, впервые открывшего это явление в 1827 г.

Броун изучал под микроскопом взвешенные в воде мелкие частицы растений, которые начинали совершать беспорядочные движения, когда размер этих частиц достигал нескольких микрон. Попытка объяснения этих движений неравномерностью освещения частиц, конвекционными потоками в жидкости, химическими или электрическими явле-

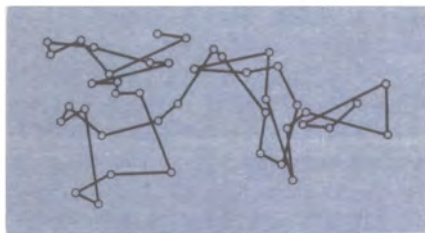


Рис. 1-4. Путь частицы при броуновском движении.

ниями оказались неудовлетворительными. Полное молекулярно-статистическое истолкование броуновского движения было дано лишь в 1906 г. Эйнштейном и Смолуховским.

Причиной броуновского движения взвешенных в воде дисперсных частиц является тепловое движение невидимых под микроскопом молекул воды. При этом надо учесть, что размеры взвешенных частиц в сотни и тысячи раз превышают размеры молекул воды. Поэтому в каждое мгновение об одну из поверхностей частиц ударяется или значительно больше молекул воды, чем о противоположную поверхность, или же молекулы, движущиеся с большей скоростью. В результате этих ударов взвешенная частица приходит в беспорядочное движение, интенсивность которого повышается с повышением температуры воды, что подтверждает зависимость движения молекул воды от температуры. Представление о броуновском движении дает рис. 1.4, на котором зафиксированы положения одной частицы через равные промежутки времени.

Поверхность воды в стакане кажется нам спокойной, потому что мы не видим отдельных молекул воды, хотя некоторые из них при благоприятном направлении движения и достаточной скорости могут даже преодолевать взаимное притяжение и вырваться в окружающий воздух, так же как и возможно при благоприятных условиях обратное проникновение в воду находящихся в воздухе молекул воды. По мере нагревания воды и увеличения скорости движения ее молекул последние все в большем количестве начнут выры-

ваться в окружающую среду, пока не достигнут так называемой температуры кипения воды ( $100^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении), когда начинается видимое на глаз выделение молекул воды из толщи воды в виде пузырьков пара, который является той же водой, но в газообразном состоянии. В водяном паре молекулы воды находятся на значительно большем расстоянии друг от друга, чем в жидкости (в воде), и имеют большую свободу движения и реже сталкиваются друг с другом. Так, вода в нашем стакане занимает объем около 0,2 л, а образованный из нее пар займет объем около 334 л, т. е. в 1670 раз больше.

С другой стороны, по мере понижения температуры жидкости происходит уменьшение скорости движения ее молекул, пока, наконец, при определенной для каждого вещества температуре происходит переход его из жидкого в твердое состояние, при котором движение молекул в веществе весьма ограничено и сводится лишь к колебаниям около какого-то определенного взаимного их расположения, что позволяет твердому телу иметь определенную форму. Так, вода при  $0^{\circ}\text{C}$  (при атмосферном давлении) превращается в твердое состояние — лед, и, следовательно, воду в жидком состоянии можно назвать жидким льдом.

Большинство веществ (за исключением тех, которые разлагаются при нагревании, например, сахар, белки и др.) можно получить во всех трех состояниях: твердом, жидком и газообразном. Однако для каждого вещества эти состояния обусловлены определенной температурой. Так, ртуть замерзает при  $-40^{\circ}\text{C}$ . Всем известен широко применяемый твердый углекислый газ, получаемый при температуре около  $-60^{\circ}\text{C}$  и называемый сухим льдом. В технике широко используют жидкий воздух, существующий при  $-192^{\circ}\text{C}$  (можно получить и твердый воздух). Сталь на металлургических заводах получают в жидком виде при температуре около  $1500^{\circ}\text{C}$ , а при  $3000^{\circ}\text{C}$  она начинает испаряться, переходя в газообразное состояние.

При дальнейшем повышении температуры начинается разложение молекул всех веществ на более простые, а затем и на атомы, из которых они образовались, а при температурах около сотен тысяч и миллионов градусов, существующих в недрах звезд и солнца, происходит распад — ионизация атомов, т. е. атомы теряют часть электронов и образуются ионизированные атомы или даже свободные ядра. Такая смесь ядер, ионизированных атомов и электро-

нов называется плазмой. При понижении температуры твердых тел движение молекул будет замедляться, пока не прекратится совсем. Эта температура, называемая абсолютным нулем, равна  $-273,16^{\circ}\text{C}$ . Не следует, однако, думать, что при этих условиях прекращается всякое движение. Абсолютного покоя природа не знает. Прекращается движение молекул, но при этом будут продолжать двигаться внутри молекул атомы и их составные части.

**Закон больших чисел.** Статистический закон больших чисел является одним из основных выводов теории вероятностей, изучающей закономерности в системах, состоящих из огромного числа частиц. При этом возможные изменения в таких системах носят вероятностный, статистический характер. Согласно этому закону скорость колебания, с которой меняется среднее число случаев, в которых наступает то или иное явление, равна квадратному корню из этого числа случаев. По мере возрастания числа рассматриваемых случаев, естественно, повышается точность предсказания протекания данного явления. Если среднее число таких случаев  $N$ , то по законам теории вероятности эта величина в отдельные моменты может колебаться на величину  $\sqrt{N}$ . Отсюда эти колебания составляют  $p$ , %, от  $N$ , т. е.

$$p = \frac{\sqrt{N}}{N} \cdot 100\% = \frac{100}{\sqrt{N}} \%$$

Чем больше  $N$ , тем меньше  $p$ ; для систем, где число случаев равно 100,  $p = 10\%$ , для систем, где  $N = 1\,000\,000$ , уже только  $0,1\%$ . Особенно высокую точность приобретает этот закон в применении к микромиру атомов и молекул, количество которых даже в одной капле воды достигает  $10^{20}$ .

В качестве примера можно рассмотреть возможные колебания давления воздуха в закрытом сосуде при комнатной температуре, вызываемые числом ударов молекул воздуха в данный момент времени об один квадратный сантиметр стенки сосуда. Это число ударов при атмосферном давлении около  $10^{12}$ , т. е. миллион миллионов. На основании закона больших чисел это число ударов не может в различные моменты отличаться друг от друга на величину более квадратного корня из  $10^{12}$ , т. е. на 1 млн. Таким образом, давление на квадратный сантиметр поверхности стенки сосуда в разные моменты будет меняться лишь на  $0,0001\%$  ( $p = 100/\sqrt{10^{12}} = 0,0001\%$ ). Реально не существует таких приборов, которые могли бы обнаружить столь малые

мгновенные колебания давления. Однако при уменьшении размера поверхности до, например,  $1 \text{ мкм}^2$  число ударов сократится в  $10^8$  раз, т. е. до  $10^4$ . В этом случае число ударов в различные моменты будет различаться друг от друга уже на  $(p = 100/\sqrt{10^4} = 1\%)$ . Давление на такую малую поверхность будет меняться в различные моменты на такую величину, которая уже может сказаться на движении частицы, обладающей такой поверхностью. Это и будет вызывать передвижение такой частицы (броуновское движение пылинок в воздухе или мелких частиц взвеси в воде).

Для иллюстрации статистического закона больших чисел в процессах водообработки рассмотрим наиболее часто встречающиеся процессы растворения в воде твердых и газообразных веществ. На рис. 1.5 изображен стакан с водой, на дне которого находятся кристаллы поваренной соли ( $\text{NaCl}$ ). Находящиеся

в непрерывном и беспорядочном движении молекулы воды при столкновении с кристалликами соли будут как бы срывать с их поверхности частицы хлористого натрия, состоящие из ионов хлора и натрия, которые, попав в воду, начнут беспорядочное движение подобно молекулам воды. При этом, однако, они будут стремиться распределиться равномерно во всем объеме воды. Это свойство вещества называется диффузией, и, поскольку оно тесно связано с процессом растворения, необходимо остановиться на нем несколько подробнее.

Диффузией называют свойство вещества распространяться в какой-либо среде, причем этот процесс происходит исключительно за счет теплового беспорядочного движения молекул среды. Представим себе, что непосредственно около дна стакана в результате растворения кристаллов хлористого натрия образовался слой раствора, содержащий ионы хлора и натрия (подробно — см. § 1.3). Обозначим их

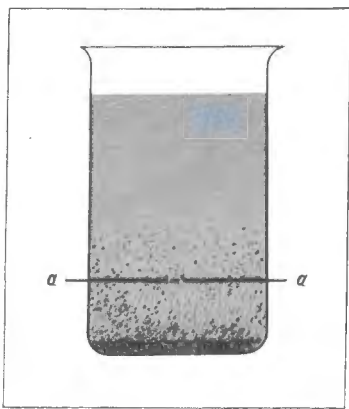


Рис. 1-5. Диффузия молекул соли в воде.



условно точками, как это показано на рис. 1.5. Как же будут вести себя эти ионы? Ведь, как мы уже знаем, их движение, обусловленное беспорядочным движением молекул воды, будет таким же беспорядочным, и, следовательно, они будут продвигаться в воде в самых различных направлениях. Однако, как это не может показаться на первый взгляд странным, несмотря на совершенно хаотическое движение ионов соли, будет происходить постепенное закономерное движение их вверх из мест с более высокой концентрацией в места с более низкой концентрацией, пока, наконец, ионы соли не распространятся равномерно во всем объеме воды, находящейся в стакане.

Для объяснения этого как будто неожиданного процесса, носящего название диффузии, рассмотрим, что будет происходить с ионами соли на границе условно взятого в стакане сечения  $a - a$  (рис. 1.5). Процесс диффузии не вызывается какой-либо силой, которая якобы заставляет ионы соли передвигаться вверх, т. е. в область с меньшей их концентрацией в воде. Каждая частица соли ведет себя независимо от других, с которыми она встречается очень редко. Каждая частица соли, где бы она ни находилась — ниже сечения  $a - a$  или выше его — испытывает непрерывные беспорядочные толчки со стороны молекул воды, в результате которых она может продвигаться вниз от этого сечения или вверх от него.

Согласно теории вероятностей возможности продвижения частиц соли вниз или вверх от сечения  $a - a$  будут одинаковы в силу того, что каждую частицу соли окружает огромное количество молекул воды, от которых она испытывает большое число толчков как вверх, так и вниз. Но если все частицы соли, находящиеся в стакане воды около сечения  $a - a$ , будут с одинаковой вероятностью перемещаться как вверх, так и вниз от этого сечения, то именно поэтому частицы соли чаще будут пересекать сечение  $a - a$  снизу вверх, поскольку ниже этого сечения концентрация частиц соли больше, чем над ним. Такое преимущественное перемещение вверх частиц соли будет происходить до тех пор, пока не наступит равномерное распределение их во всем объеме воды.

Одновременно с процессом растворения соли происходит обратный процесс ее кристаллизации, так как в результате беспорядочного движения частиц соли некоторые из них, находящиеся вблизи поверхности кристаллов соли, при

столкновении с нею могут задерживаться на ней (подробно — см. § 1.3), восстанавливая таким образом частично разрушенный в результате процесса растворения кристалл.

Очевидно, что возможность обратного процесса кристаллизации будет возрастать с повышением концентрации раствора. Но по мере того, как мы будем всыпать в стакан еще порции поваренной соли, наступит момент, когда растворение ее как бы прекратится, т. е. когда скорость обоих процессов (растворения и кристаллизации) выровняется. При этом в единицу времени будет приблизительно столько же молекул соли переходить в раствор, сколько их будет выделяться на кристаллах соли. Растворы, имеющие такую предельную концентрацию растворенного вещества, называют насыщенными растворами. При достижении такого состояния в стакане наступит так называемое динамическое равновесие между твердой солью и ее насыщенным раствором в воде, в результате которого нам будет казаться, что процесс растворения прекратился.

Чтобы убедиться в том, что в насыщенных водных растворах не прекращаются процессы растворения твердого вещества в воде и обратного его выделения из воды, достаточно провести следующий опыт. После получения в стакане насыщенного раствора, например хлористого натрия, добавим в него некоторое количество кристаллов этой соли, содержащих изотоп натрия  $^{24}\text{Na}$ , т. е. радиоактивный натрий. Уже через несколько минут мы обнаружим с помощью специального счетчика (Гейгера — Мюллера) появление в растворе радиоактивных атомов натрия, причем количество их будет постепенно нарастать, достигнув через некоторое время наибольшего значения. Этот опыт убедительно показывает, что в насыщенном растворе соли все время идет обновление ее кристаллов, т. е. переход частиц хлористого натрия с поверхности кристалла в насыщенный раствор и поступление на их место частиц соли из раствора.

Процесс диффузии в растворах протекает относительно медленно, вследствие чего слой раствора, непосредственно прилегающий к кристаллам соли, быстро становится насыщенным, после чего дальнейшее растворение происходит только по мере того, как из этого слоя диффундируют в толщу жидкости растворенные частицы соли. Таким образом, скорость процесса растворения соли быстро падает, и он протекает так же медленно, как и диффузия растворенных молекул соли. Поэтому в производственных усло-

виях для ускорения растворения веществ прибегают к искусственному ускорению диффузии путем перемешивания растворов и повышения температуры.

Растворение газов в воде происходит в основном аналогично растворению твердого вещества с тем лишь отличием, что в воду молекулы газообразного вещества поступают в результате их беспорядочного движения над поверхностью воды, вследствие чего некоторые из них попадают непосредственно на поверхность воды и, подвергаясь действию притяжения молекул воды, втягиваются внутрь. Это втягивание молекул газообразного вещества внутрь жидкости и является одним из существенных моментов процесса растворения газов в воде.

Дальнейшая судьба попавших в глубь воды молекул газа аналогична поведению растворенной соли, т. е. они также испытывают различные столкновения с окружающими их молекулами воды и совершают также беспорядочные движения. Некоторые молекулы газа могут вновь очутиться на поверхности воды. При благоприятном движении такой молекулы газа по направлению к поверхности воды она может даже улететь из воды в результате удачного толчка другой молекулы, в противном случае она вновь будет втянута в глубь воды.

Таким образом, если над водой находится какой-либо газ, например кислород, то будут происходить одновременно два противоположных процесса: проникновение молекул кислорода в воду, т. е. его растворение в воде, и обратный процесс — выделение молекул кислорода из воды. По мере того как количество растворенных в воде молекул кислорода будет возрастать, соответственно будет увеличиваться возможность для некоторых из них вырваться из воды. Наконец, наступит момент, когда количество попавших в воду молекул кислорода станет приблизительно равным числу молекул кислорода, уходящих из воды. Следовательно, аналогично системе кристаллы соли — насыщенный раствор наступит также динамическое равновесие, при котором будет продолжаться растворение кислорода в воде и его удаление из воды; при этом концентрация кислорода в воде будет оставаться неизменной.

Вместе с тем имеется и существенное отличие между системой кристаллы соли — насыщенный раствор ее в воде и системой газ — раствор газа в воде. Если после установления динамического равновесия увеличится по каким-либо

причинам количество молекул кислорода в единице объема пространства, находящегося над раствором, то количество молекул кислорода, попадающих в раствор, увеличится, в то время как количество молекул кислорода, вылетающих из него, остается пока еще таким же. Следовательно, динамическое равновесие нарушится и начнется дальнейшее растворение молекул кислорода, пока в результате увеличения количества их в воде не наступит новое состояние равновесия, которое будет отличаться от первого тем, что концентрация кислорода в воде увеличится.

Итак, мы установили связь между количеством кислорода в единице объема пространства над раствором и растворимостью кислорода в воде. В то же время согласно молекулярно-кинетической теории давление газа на стенки сосуда, в котором он находится, прямо пропорционально числу молекул в единице объема. Отсюда можно сказать, что растворимость газа в воде прямо пропорциональна его давлению. Эта связь между давлением газа и его растворимостью называется законом Генри — Дальтона.

Практически в большинстве случаев приходится иметь дело не с одним каким-либо газом, а со смесью нескольких газов и прежде всего с воздухом, представляющим собой смесь азота, кислорода, углекислого газа, паров воды и в незначительных количествах других газов. Вероятность проникновения молекул кислорода в воду будет в этих условиях, как и прежде, тем больше, чем больше этих молекул будет в единице объема пространства над водой, независимо от количества молекул других газов, т. е. опять будет действовать тот же закон Генри — Дальтона. Но давление смеси газов складывается из давлений отдельных газов, определяемых соответственно числом молекул каждого газа. При этом доля общего давления такой смеси газов, приходящаяся на отдельный газ, называется его парциальным давлением. Таким образом, обобщая закон Генри — Дальтона и для смеси газов, следует сказать, что растворимость газов пропорциональна их парциальному давлению.

При нагревании воды количество паров воды над ней начинает возрастать, что ведет к уменьшению количества остальных газов, а следовательно, уменьшается и их парциальное давление, вследствие чего растворимость остальных газов начинает уменьшаться. При температуре кипения над водой будет преобладать только один газ — пары воды, т. е. парциальные давления других газов будут

близкими к нулю. Поэтому при кипении воды все растворенные в ней газы удаляются практически полностью.

Одним из выводов теории вероятностей и статистического закона больших чисел является закон действия масс, согласно которому скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Пусть, например, реагируют два вещества — водород и хлор. Реакция заключается в удачном столкновении их молекул, которое вызывает образование нового соединения хлористого водорода. Схематически все это выражается так:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ . Если рассматривать одну молекулу водорода, то очевидно, что число столкновений с ней будет тем больше, чем больше в данном объеме присутствует молекул хлора. К такому выводу мы придем, если будем рассматривать число столкновений с одной молекулой хлора; это число будет тем больше, чем больше в данном объеме присутствует молекул водорода. Значит, общее число столкновений будет тем больше, чем больше произведение концентраций реагирующих агентов. Если коэффициент удачных столкновений, т. е. вызывающих наступление реакции, обозначить через  $K$ , то скорость данной реакции может быть выражена формулой  $v = K [\text{H}_2] [\text{Cl}_2]$ . Это и есть выражение закона действующих масс применительно к данной реакции.

## 1.2. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Общеизвестно, что молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Так как кислород и водород имеют ряд изотопов, причем некоторые из них стабильны, есть несколько разновидностей молекул воды. Кислород имеет три стабильных изотопа с атомными весами 16, 17 и 18. Водород имеет два стабильных изотопа — протий  $\text{H}$  и дейтерий  $\text{D}$ . В небольших количествах в природе присутствует еще не стабильный изотоп водорода — тритий  $\text{T}$ , образующийся в верхних слоях атмосферы под действием космических лучей. Таким образом, молекулы природной воды представлены не только  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , но и  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  и т. д. При этом количество молекул  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  около 99,7%,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  — примерно 0,22%,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  0,04%;  $\text{HD}^{16}\text{O}$  0,03%, а остальных суммарно около  $10^{-5}\%$ . Содержание трития в природе весьма мало, так как он, являясь

радиоактивным, несмотря на непрерывное образование все время распадается с периодом полураспада около 12,3 лет.

Расположение атомов в молекуле воды таково, что эта молекула полярна (рис. 1.6); при этом электроны (а их всего в молекуле воды десять) создают конструкцию, которая наиболее наглядно может быть изображена тетраэдром

Рис. 1-6. Пространственное расположение водорода и кислорода в молекуле воды.

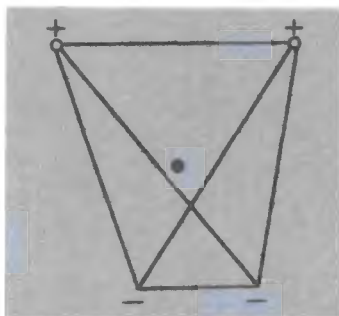
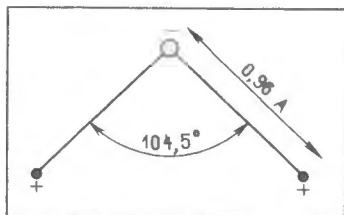
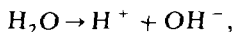


Рис. 1-7. Схема расположения зарядов (полярности) в молекуле воды.

(рис. 1.7). Таким образом, молекула воды имеет как бы четыре полюса зарядов: два положительных и два отрицательных, которые расположены в вершинах тетраэдра.

Полярность обуславливает возникновение межмолекулярных связей, в результате чего образуются сложные «ажурные» структуры между молекулами воды, несколько более рыхлые для льда. Этим объясняется меньшая плотность льда и то весьма важное обстоятельство, что лед плавает на воде.

Вода всегда содержит ионы водорода и гидроксильные ионы, являющиеся продуктами так называемой диссоциации молекул воды. Процесс диссоциации, описываемый химическим выражением



обратим, т. е. образующиеся ионы водорода и гидроксила соединяются вновь в молекулы воды. Реально, следователь-

но, протекают непрерывно два взаимно компенсирующихся процесса — диссоциации и обратного образования молекул. В результате в системе видимых изменений не происходит, так как скорости этих взаимно противоположных процессов равны; определенное количество молекул воды распадается на ионы, такое же их количество за то же время образуется вновь.

Это химическое равновесие обозначается так:



Скорость химической реакции измеряется количеством вещества, претерпевшим изменение за единицу времени в определенном объеме реагирующей системы. При этом количество вещества измеряется обычно в грамм-молях или грамм-ионах; за единицу времени принимается минута, а за единицу объема — литр. Установлено, что скорость химической реакции, протекающей в гомогенной среде, т. е. в газовой среде или в растворе, пропорциональна концентрации каждого реагирующего вещества (закон действующих масс). Применительно к процессам, описываемым выражением (1.1), скорости обеих реакций можно представить так:

$$v_1 = K_1 [\text{H}_2\text{O}]; \quad v_2 = K_2 [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Поскольку при равновесии  $v_1 = v_2$ , то

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_1}{K_2} [\text{H}_2\text{O}] = K_w \quad (1.2)$$

Величины  $K_1$ ,  $K_2$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$  меняются с изменением физических условий, в которых находится система, т. е. вода. Наибольшее влияние на них оказывает температура. Но при неизменной температуре эти величины практически постоянны. Значит, постоянно и произведение концентраций ионов водорода и гидроксидов.

Величина  $K_w$ , называемая ионным произведением воды, мала; при 25°С (точнее, при 24,8°С)  $K_w = 10^{-14}$ . С повышением температуры  $K_w$  быстро возрастает, достигая максимума (примерно  $7 \cdot 10^{-12}$ ) при 242°С, а затем вновь снижается (рис. 1.8). В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксидов, очевидно, равны, так как и тот и другой ион образуется от диссоциации одной молекулы воды. Это значит, что в чистой воде при 25°С  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  г-ион/л.

Соотношение (1.2) сохраняется не только для чистой воды, но и для водных растворов различных веществ. Однако

для них далеко не всегда сохраняется равенство между концентрациями ионов водорода и гидроксила. Оно и понятно, в воде может быть растворено вещество, которое само является источником ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , например  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$  и т. д. Очевидно, что в растворе такого вещества равенства между концентрациями ионов  $H^+$  и

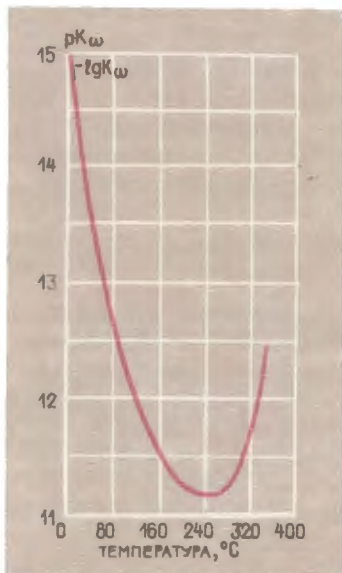


Рис. 1-8. Зависимость  $K_w$  от температуры (по ординате отложены  $pK_w = -\lg K_w$ ).

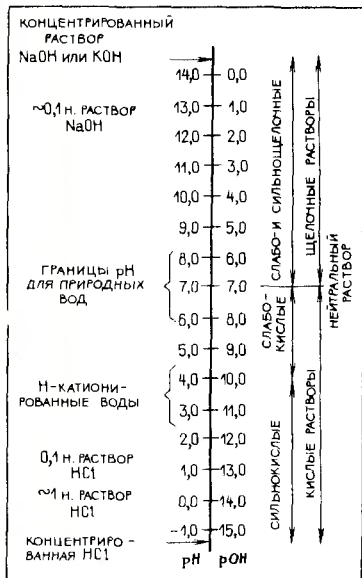


Рис. 1-9. Соотношение между  $pH$  и  $pOH$  (при 25°C).

$OH^-$  не будет, но произведение их концентраций сохранит постоянство. Таким образом, в водном растворе любого вещества  $[H^+][OH^-] = K_w$ . Концентрации водородных и гидроксильных ионов в реальных водных растворах охватывают около 15 порядков. При таком широком диапазоне охвата удобнее выразить эти концентрации их логарифмами, обозначая эти величины  $pH$  и  $pOH$ . Решено было также для удобства отбросить отрицательные знаки. Следовательно,  $pH = -\lg [H^+]$ ,  $pOH = -\lg [OH^-]$ .

Тогда выражение (1.2) преобразуется из произведения в сумму

$$pH + pOH = -\lg K_w = pK_w. \quad (1.3)$$



Не следует забывать, что

$$[H^+] = 10^{-pH} \text{ и } [OH^-] = 10^{-pOH}.$$

При 25 °С для чистой воды  $pH = pOH = 7$ . При других температурах для чистой воды  $pH = pOH = pK_w$ , но  $K_w$  при иных температурах уже не равна  $10^{-14}$ . Поэтому и значения  $pH = pOH$  будут иметь другие значения, например при 100 °С  $K_w = 55 \cdot 10^{-14}$  и, следовательно, для чистой воды этой температуры  $pH = pOH = 6,13$ .

Растворы, в которых концентрации  $H^+$  и  $OH^-$  равны, называют нейтральными. Значит, равенство  $pH = pOH$  символизирует нейтральный раствор. Те растворы, где  $[H^+] > [OH^-]$  и, следовательно,  $pH < pOH$ , называются кислотными; растворы, где  $[H^+] < [OH^-]$  и, следовательно,  $pH > pOH$ , — щелочными.

На рис. 1.9 показано соотношение между  $pH$  и  $pOH$  в водных растворах при 25 °С.

### 1.3. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ; ЭЛЕКТРОЛИТЫ; ДИССОЦИАЦИЯ

Вода растворяет многие вещества. В приложении приведены растворимости ряда веществ в воде, т. е. концентрации их насыщенных растворов, которые находятся в равновесии с нерастворившимся веществом при данной температуре. Растворимость многих веществ сильно зависит от температуры; для некоторых веществ эта зависимость от температуры имеет максимум.

При растворении в воде молекулы многих веществ диссоциируют на ионы, но в отличие от воды степень диссоциации этих веществ весьма велика и приближается иногда к 100%. К таким практически полностью диссоциирующим на ионы веществам относятся некоторые сильные кислоты (соляная, азотная, хлорная) и щелочи (едкий натр, едкое кали). В значительной степени диссоциируют многие соли, причем степень их диссоциации, т. е. отношение диссоциированной части к общему содержанию соли в растворе, повышается с разбавлением раствора (табл. 1.1)

Для многих веществ наблюдается ступенчатая диссоциация. Например, фосфорная кислота  $H_3PO_4$  диссоциирует в значительной степени на ионы  $H^+$  и  $H_2PO_4^-$ ; последние слабо диссоциируют на ионы  $H^+$  и  $HPO_4^{2-}$ , ионы же  $HPO_4^{2-}$  весьма незначительно диссоциируют, образуя ионы

$\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{H}^+$ . В 0,01 н. растворе серная кислота диссоциирует примерно на 96% на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ , а ионы  $\text{HSO}_4^-$  диссоциированы уже гораздо слабее. Аналогичная ступенчатость наблюдается и для некоторых других химических соединений.

Таблица 1.1

Степень диссоциации, %, некоторых электролитов  
в зависимости от концентрации

| Электролит               | Нормальность раствора |      |      |       |       |
|--------------------------|-----------------------|------|------|-------|-------|
|                          | 0,1                   | 0,05 | 0,01 | 0,005 | 0,001 |
| HCl                      | 92,6                  | 94,4 | 97,2 | 98,1  | 99,0  |
| KCl                      | 86,0                  | 88,9 | 94,1 | 95,6  | 97,9  |
| $\text{MgCl}_2$          | 76,5                  | 80,3 | 88,3 | 91,0  | 95,5  |
| $\text{K}_2\text{SO}_4$  | 72,2                  | 77,1 | 87,2 | 90,5  | 95,4  |
| $\text{MgSO}_4$          | 44,9                  | 50,6 | 66,9 | 74,0  | 87,3  |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$ | 1,4                   | 1,9  | 4,2  | 6,0   | 12,4  |

Возникновение значительных количеств ионов в растворах электролитов обуславливает электропроводность этих растворов, чем и вызвано название веществ. При электролизе положительно заряженные ионы движутся к катоду, отсюда их название «катионы», отрицательно заряженные к аноду — отсюда их название «анионы».

Процесс растворения электролита в воде схематически показан на рис. 1.10. Кристалл твердого электролита, например хлористого натрия, представляет собой пространственную решетку, в узлах которой, чередуясь, находятся ионы натрия и хлора. Каждый ион своими ближайшими соседями имеет противоположно заряженные ионы. Таким образом, весь кристалл является как бы громадной молекулой  $\text{Na}_n\text{Cl}_n$ . Полярные молекулы воды ориентируются по отношению к ионам определенным образом: к ионам натрия они поворачиваются своими отрицательно заряженными полюсами (кислородными), а к ионам хлора — положительными (водородными). Возникающие при этом силы оказываются способными вырвать ионы из кристаллической решетки. Переходя в раствор, ионы электролита окутываются оболочкой, состоящей из ориентированных молекул воды, и становятся гидратированными ионами. Участвуя в тепловом движении, такие ионы могут попадать в поле действия сил, исходящих от кристаллической решетки кристалла, если, разумеется, она не полностью разрушена. В этом случае ионы вновь занимают соответствующее место в решетке. Если скорости

обоих процессов равны, то концентрация раствора не меняется — он находится в статистическом равновесии (иначе — динамическом равновесии) с твердым электролитом. Такой раствор и называют насыщенным. Если равновесие не достигнуто, то преобладает или переход ионов в раствор, который, следовательно, не насыщен, или выделение ионов

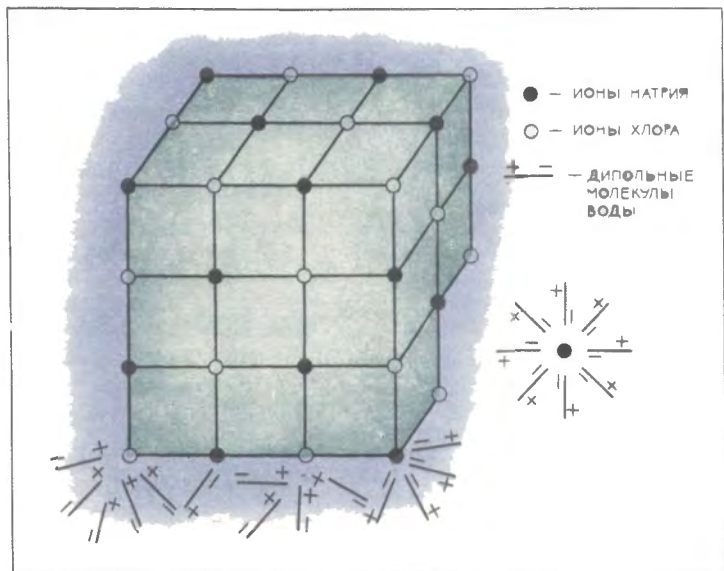


Рис. 1-10. Схема растворения кристалла хлористого натрия (NaCl) в воде.

из раствора на кристаллической решетке — раствор пересыщен. Необходимо иметь в виду, что во всех случаях протекают оба процесса, и, следовательно, равновесие в насыщенном растворе является динамическим равновесием, т. е. равенством скоростей двух противоположных процессов — растворения и кристаллизации.

Водные растворы образуют не только электролиты. Многие вещества растворяются, сохраняя структуру и состав слагающих их молекул. Это неэлектролиты; к ним принадлежат различные газы — кислород, водород, азот, многие органические вещества — крахмал, спирты, сахара, альдегиды, кетоны, различные эфиры и т. д. Водные

растворы всех этих веществ не обладают электропроводностью. Наконец, при некоторых условиях в водную среду переходят не ионы и не отдельные молекулы, а крупные частицы вещества, состоящие из большого числа молекул. Например, под действием электрического разряда при высоком напряжении от электродов, погруженных в воду, отрываются мельчайшие металлические частицы, которые, однако, намного крупнее атомов металла. Такие частицы, называемые мицеллами, несут электрический заряд и могут передвигаться в электрическом поле. Наличие электрического заряда препятствует соединению мицелл в более крупные агрегаты и сообщает такой системе известную устойчивость. Это сближает данные системы с растворами, однако ряд особенностей заставляет отличать их от истинных растворов; они называются коллоидными растворами. Свойства коллоидных растворов присущи и растворам высокомолекулярных веществ, таких как белки, пектиновые вещества, гумины и гумусовые соединения, сапонин, камеди, поликремниевые кислоты и т. д.

Таблица 1.2

### Дисперсные системы

| Фаза   | Среда   | Примеры  |
|--|---|--|
| Твердая<br>Твердая<br>Твердая<br>Жидкая                          | Твердая<br>Жидкая<br>Газообразная<br>Твердая                | Многие минералы<br>Растворы, взвеси и т. п.<br>Дым, запыленный воздух<br>Минералы с жидкими включениями    |
| Жидкая<br>Жидкая<br>Газообразная<br>Газообразная<br>Газообразная | Жидкая<br>Газообразная<br>Твердая<br>Жидкая<br>Газообразная | Эмульсии, молоко, латекс<br>Туман<br>Поролон<br>Пена, газированная вода<br>Атмосфера, другие газовые смеси |

Истинные и коллоидные растворы, а также суспензии объединяют под большим названием «дисперсные системы». В таких системах среду, в которой распределено то или иное вещество, называют дисперсионной средой, а вещество — дисперсной фазой. В зависимости от агрегатного состояния среды и фазы возможны следующие дисперсные системы (табл. 1.2).

По размеру частиц дисперсной фазы для водных систем может быть предложена следующая классификация:

1) грубые суспензии — взвеси, размер частиц от 1 мм до 50 мкм, они видны невооруженным глазом, самопроизвольно разделяются — частицы или оседают, или всплывают, и система разрушается;

2) тонкие суспензии — мути, размер частиц от 50 до 0,1 мкм, они видны при должном увеличении, участвуют в броуновском движении, самопроизвольно разделяются, но оседание или всплывание частиц совершается весьма медленно;

3) коллоидные растворы. Размер частиц менее  $100 \cdot 10^{-3}$  и до  $(5 - 10) \cdot 10^{-3}$  мкм. Заряд частиц управляет их поведением, в частности препятствует их оседанию и агрегации. Частицы могут быть различимы в ультрамикроскоп. При уменьшении заряда тем или иным способом или при ускорении движения частиц система может быть разрушена — наступает коагуляция дисперсной фазы, т. е. частицы слипаются в более крупные агрегаты, возникает суспензия;

4) истинные растворы. Размер частиц около  $0,1 \cdot 10^{-3}$  мкм; это молекулы или части молекул — ионы.

Обычно для характеристики размера частиц пользуются особым понятием — степенью дисперсности. Под этим понимают величину, обратную среднему диаметру частиц, выраженному в сантиметрах. Таким образом, частицы грубых суспензий имеют степень дисперсности или просто дисперсность до  $10^2$ , тонкие суспензии — от  $10^2$  до  $10^5$ , коллоидные растворы — от  $10^5$  до  $10^7$  и, наконец, истинные растворы — от  $10^7$  и выше.

Если диспергированное в воде вещество не твердое, а жидкое или газообразное, то системы называются уже не суспензиями, а эмульсиями (для жидких веществ) и пенами (для газообразных). Соответственно если среда, в которой диспергировано вещество, не жидкость, а твердое или газообразное тело, то и системы имеют иные названия (см. табл. 1.2).

#### 1.4. ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Для измерения концентрации диспергированного или растворенного вещества служит ряд единиц. В технологии обработки воды обычно пользуются количеством миллиграммов в литре (мг/л) или микрограммов в литре (мкг/л).

Иногда концентрацию обозначают числом миллиграммов или микрограммов в килограмме. Для весьма разбавленных водных растворов обе величины практически идентичны, так как плотность таких растворов без существенной погрешности можно считать равной единице. Однако при растворах повышенной концентрации смешивать эти единицы обозначения концентраций совершенно недопустимо. Часто выражают концентрацию раствора в процентах, а при химических анализах — в молярностях, моляльностях и нормальностях. Ниже поясняются значения всех этих единиц для выражения концентраций и дается связь между ними.

**Процентное обозначение** показывает, какое массовое количество вещества содержится в 100 массовых частях раствора (не растворителя!). Например, выражение 10%-ный раствор соли означает, что в 100 г раствора содержится, т. е. растворено, 10 г твердой соли. Для приготовления такого раствора было бы неправильно, как это, к сожалению, часто делают, смешать 100 мл воды с 10 г соли. Таким путем можно получить не 10%-ный, а всего лишь 9,09%-ный раствор. Для получения 10%-ного раствора надо растворить 10 г соли в 90 г воды. Так как плотность воды при обычных температурах можно принять равной единице, то следует растворить 10 г соли в 90 мл воды. Если же взять 100 мл воды, то для приготовления 10%-ного раствора надо взять не 10, а 11,1 г соли. Все это надо иметь в виду при пользовании данными о растворимости различных веществ. Растворимость, т. е. концентрация насыщенного раствора, выражена числом граммов вещества, растворяющегося в 100 г растворителя, в данном случае воды. Если обозначить растворимость через  $C$ , а концентрацию раствора в процентах через  $p$ , то легко вывести соотношения:

$$p = \frac{100C}{100 + C}; \quad C = \frac{100p}{100 - p}; \quad C - p = \frac{pC}{100}.$$

**Массовое количество** растворенного вещества в литре раствора  $A$  (например, число граммов, миллиграммов или микрограммов в литре) является наиболее часто применяемым в технике выражением концентрации. Если плотность раствора  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>, а процентная концентрация  $p$ , %, то содержание  $A$  граммов в литре раствора может быть найдено по формуле

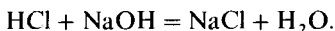
$$A = \frac{p\rho \cdot 100}{100} = 10p\rho \quad \text{или, следовательно,} \quad p = 0,1 \frac{A}{\rho}.$$

В том случае, когда  $A$  желают выразить в миллиграммах в литре,  $A = 10^4 \rho r$ , мг/л и т. д.

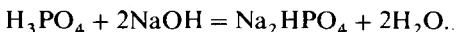
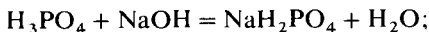
**Молярность** для выражения концентрации показывает число грамм-молей вещества, растворенного в литре раствора. Если молекулярная масса растворенного вещества  $M$ , то молярность раствора  $m = A/M$  (здесь  $A$  должно быть выражено в граммах).

**Моляльность** показывает число молей (грамм-молекул) вещества, содержащегося в 1000 граммах растворителя (не раствора!). Этот способ выражения концентрации раствора в технике почти не используется.

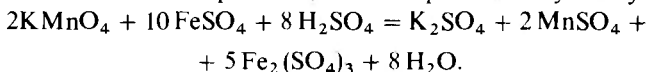
В аналитической практике обычно пользуются выражением концентрации растворов в нормальностях  $N$ . Нормальным (1 н.) называют раствор, содержащий в литре один грамм-эквивалент вещества. Грамм-эквивалентом называется количество вещества в граммах, соответствующее в данной реакции одному грамм-атому водорода или переходу одного электрона. Для пояснения рассмотрим ряд реакций:



Эквивалентные массы как соляной кислоты, так и едкого натра в данной реакции равны молекулярным массам этих веществ, так как в реакции участвует один ион водорода



Первая реакция протекает, когда взаимодействие контролируется индикатором-метилоранжем. Этот краситель изменяет красный цвет на желтый, когда нейтрализация фосфорной кислоты будет доведена до однозамещенной натриевой соли. Вторая реакция протекает под контролем другого индикатора — фенолфталеина, переходящего из бесцветной в красную форму после нейтрализации двух водородов фосфорной кислоты. Следовательно, эквивалентная масса  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в первой реакции равна молекулярной массе, т. е. 98, а во второй реакции половине молекулярной массы, т. е. 49. Таким образом, одно и то же вещество может иметь различные эквивалентные массы в зависимости от вида реакции, в которой оно участвует



В этой реакции участвует несколько веществ. Важно рассмотреть два из них — перманганат калия и сернокислородное же-

Соотношение между единицами измерения концентраций

| Обозначение концентраций | мг/л                                     | мг/кг                               | %                                    | моль/л                             | моль/кг  | г-экв/л   |
|--------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--|---|
| $C_1$ , мг/л             | $C_1$                                    | $C_2 \rho$                          | $10\,000 \rho p$                     | $1000 m M_1$                       | $\frac{1000 m \rho M_2}{1 + 10^{-3} m M_2}$      | $1000 \text{ЭН}$                                |
| $C_2$ , мг/кг            | $\frac{C_1}{\rho}$                       | $C_2$                               | $10\,000 p$                          | $1000 m \frac{M_1}{\rho}$          | $\frac{1000 m M_2}{1 + 10^{-3} m M_2}$           | $\frac{1000 \text{ЭН}}{\rho}$                   |
| $p$ , %                  | $\frac{C_1}{10\,000 \rho}$               | $\frac{C_2}{10\,000}$               | $p$                                  | $\frac{m M_1}{10 \rho}$            | $\frac{m M_2}{10 + 10^{-3} m M_2}$               | $\frac{\text{ЭН}}{10 \rho}$                     |
| $M_1$ , моль/л           | $\frac{C_1}{1000 m}$                     | $\frac{C_2 \rho}{1000 m}$           | $\frac{10 \rho p}{m}$                | $M_1$                              | $\frac{\rho M_2}{1 + 10^{-3} m M_2}$             | $\frac{\text{ЭН}}{m}$                           |
| $M_2$ , моль/кг          | $\frac{C_1}{m(1000 \rho - 10^{-3} C_1)}$ | $\frac{C_2}{m(1000 - 10^{-3} C_2)}$ | $\frac{10 \rho p}{m(1 - 10^{-2} p)}$ | $\frac{M_1}{\rho - 10^{-3} m M_1}$ | $M_2$  | $\frac{\text{ЭН}}{m(\rho - 10^{-3} \text{ЭН})}$ |
| $H$ , г-экв/л            | $\frac{C_1}{1000 \text{Э}}$              | $\frac{C_2 \rho}{1000 \text{Э}}$    | $\frac{10 \rho p}{\text{Э}}$         | $\frac{m M_1}{\text{Э}}$           | $\frac{m \rho M_2}{\text{Э}(1 + 10^{-3} m M_2)}$ | $H$   |

$\rho$  — плотность раствора, г/см<sup>3</sup>;  $m$  — молекулярная масса вещества;  $\text{Э}$  — эквивалентная масса, т. е. граммовое количество вещества, взаимодействующее в данной реакции с одним грамм-атомом водорода или отвечающее переходу одного электрона.



лезо. При реакции окисления атомы марганца, имеющие валентность семь, превращаются в двухвалентные:  $Mn^{+7} + 5e = M^{+2}$ , т. е. происходит присоединение пяти электронов (e) к каждому атому марганца. Эти электроны отдают атомы железа:  $Fe^{+2} - e = Fe^{+3}$ . Всего в данной реакции участвует десять электронов. Итак, на две молекулы  $KMnO_4$  и на десять молекул  $FeSO_4$  в данной реакции приходится десять электронов. Одному электрону соответствует  $2/10 M_{KMnO_4}$  и  $10/10 M_{FeSO_4}$ , т. е. эквивалентная масса перманганата в данной реакции равна одной пятой молекулярной массы, а эквивалентная масса сернистого железа — молекулярной массе.

Раствор, содержащий один грамм-эквивалент вещества в литре, называется нормальным раствором. Концентрация такого раствора обозначается 1 н. Разбавленные в 10 и 100 раз растворы называются соответственно децинормальными и санинормальными (обозначения 0,1 н. и 0,01 н.). Соотношения между всеми единицами для измерения концентраций приведены в табл. 1.3.

## ГЛАВА ВТОРАЯ

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТАНЦИИ

### 2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Современная электрическая станция (ЭС) является сложным технологическим производством, основной конечной продукцией которого является электрическая энергия. Непосредственным источником электроэнергии на всех типах ЭС служит электрогенератор, в котором в результате вращения ротора в магнитном поле вырабатывается электрический ток. Вал ротора электрогенератора соединен с валом турбины, обуславливающей его вращение; турбина и генератор образуют, таким образом, единый агрегат — турбогенератор.

В зависимости от источника энергии, непосредственно приводящего во вращение вал турбогенератора, электростанции могут быть разделены на три типа: гидравлические, газовые и паровые.

Для гидравлических электростанций (ГЭС) источником энергии является движущаяся вода; в газовых турбину вра-

щают газы, образовавшиеся при сгорании топлива под давлением.

В паровых электростанциях вращение турбогенератора осуществляется водяным паром.

Источником энергии для паротурбинных электростанций может быть органическое топливо, т. е. каменный

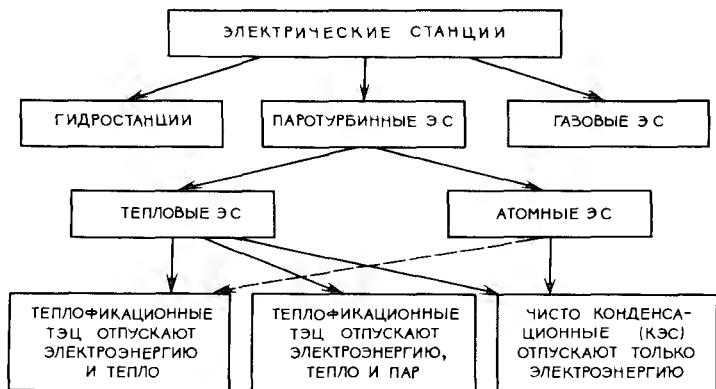


Рис. 2-1. Схема классификации электростанций.

уголь, газ, нефть или продукты ее переработки (мазут), горючие сланцы, реже торф и древесные отходы, или ядерное топливо, т. е. энергия расщепления атомов урана-235, а в дальнейшем, видимо, и других радиоактивных элементов (плутония, тория и др). Паротурбинные электростанции на органическом топливе называются тепловыми (ТЭС), на ядерном топливе — атомными (АЭС).

Схема классификации электрических станций показана на рис. 2.1. Пунктиром показаны пока еще мало реализованные атомные ТЭЦ. Из схемы видно, что как тепловые, так и атомные электростанции подразделяются по характеру вырабатываемой и отпускаемой ими энергии на чисто электрические, теплофикационные и паросиловые. Чисто электрические (их еще называют конденсационные) станции (КЭС) вырабатывают только электрическую энергию; к ним принадлежит большинство ГРЭС (государственных районных электрических станций) и пока почти все АЭС. На рис. 2.2 дана принципиальная схема ТЭС с барабанными котлами.

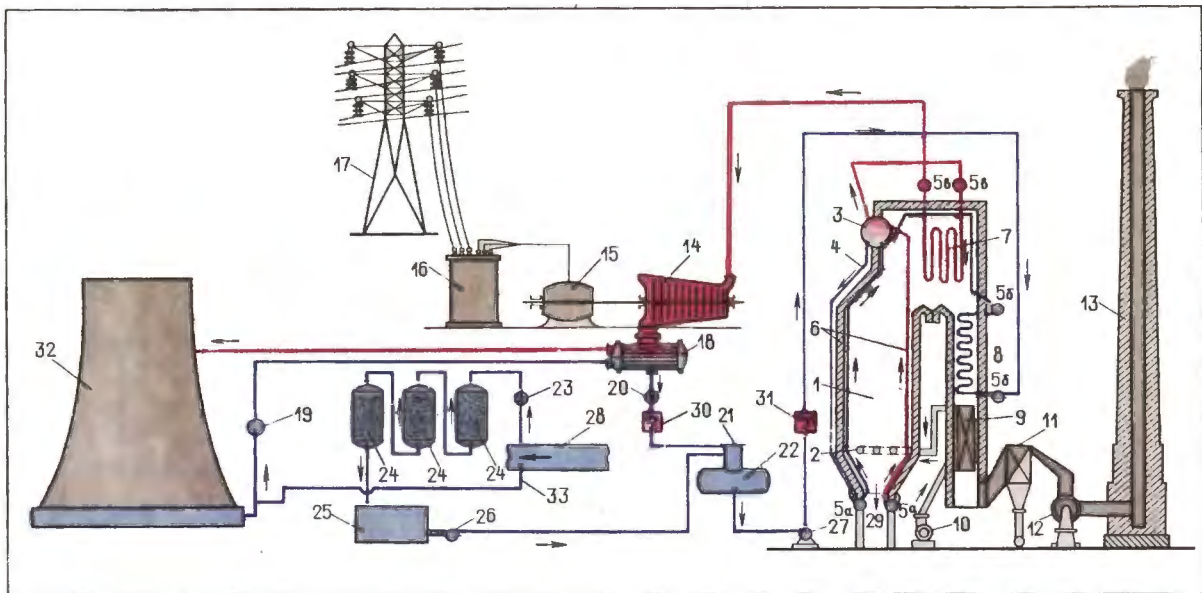


Рис. 2-2. Принципиальная развернутая схема тепловой электростанции с барабанными котлами.

1 — топка; 2 — горелки; 3 — барабан котла; 4 — опускные трубы; 5а — 5б — коллекторы экранов, экономайзера и пароперегревателя; 6 — кипятильные трубы; 7 — пароперегреватель; 8 — водяной экономайзер; 9 — воздухоподогреватель; 10 — дутьевой вентилятор; 11 — золоуловитель; 12 — дымосос; 13 — дымовая труба; 14 — паровая турбина; 15 — электрогенератор; 16 — повысительный трансформатор; 17 — воздушная линия электропередачи высокого напряжения; 18 — конденсатор; 19, 20 — циркуляционный и конденсатные насосы; 21 — деаэрационная колонка; 22 — питательный бак; 23 — насос сырой воды; 24 — водоподготовительная установка; 25 — бак обработанной воды; 26, 27 — насосы обработанной и питательной воды; 28 — река или пруд; 29 — зола и шлак; 30 — подогреватель низкого давления; 31 — подогреватель высокого давления; 32 — градирня; 33 — добавок в систему охлаждения.

Теплофикационные электростанции или теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) отпускают потребителям не только электрическую энергию, но и тепло, обычно в виде горячей воды. Наконец, паросиловые станции, также называемые ТЭЦ, кроме тепла и электрической энергии снабжают различные предприятия паром, расходуемым на этих предприятиях для проведения разнообразных технологических процессов.

## 2.2. ЧИСТО КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ (КЭС) И ИХ ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

На рис. 2.3 представлена упрощенная схема такой КЭС. Перегретый пар из котла поступает в паровую турбину. Вращение вала турбины передается генератору, в котором и вырабатывается электроэнергия. Прощедший турбину пар

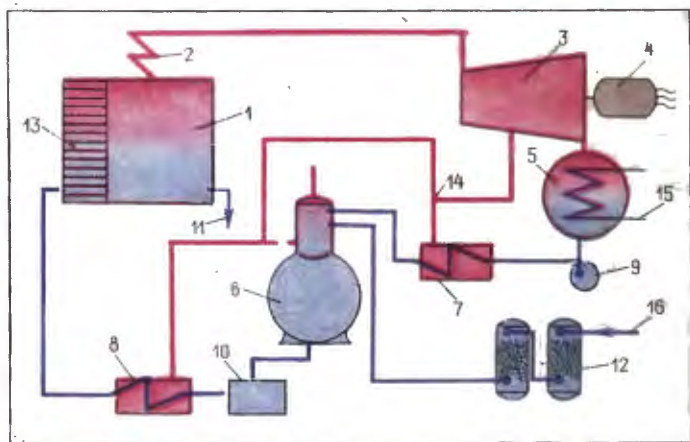


Рис. 2-3. Упрощенная схема чисто конденсационной электростанции.

1 — котел; 2 — пароперегреватель; 3 — турбина; 4 — генератор; 5 — конденсатор; 6 — деаэразатор; 7 — подогреватель низкого давления (ПНД); 8 — подогреватель высокого давления (ПВД); 9 — конденсатный насос; 10 — питательный насос; 11 — предувка парового котла; 12 — водоподготовка (подготовка добавка); 13 — водяной экономайзер; 14 — отбор пара из ступеней турбины для регенеративного подогрева конденсата в ПНД, питательной воды в ПВД и для удаления газов в деаэразаторе 6; 15 — охлаждающая конденсатор вода; 16 — исходная вода.

превращается в конденсат в конденсаторе, после чего подогревается в подогревателях низкого и высокого давления (в ПНД и ПВД) и вновь поступает в котел, чтобы опять превратиться в пар. Это круговое циклическое движение рабочего тела, которым является вода — пар, носит название основного цикла. В нем некоторое количество рабочего тела теряется, обычно не более 1,5—2,5% количества вырабатываемого пара. На очень совершенных установках теряется еще меньше (около 0,6%). Для восполнения этих потерь применяется вода, прошедшая специальную и довольно сложную обработку на водоподготовительной установке. Эта вода носит название добавочной или просто добавка. Поток конденсата после конденсатора турбины и поток добавочной воды, смешиваясь в деаэраторе, составляют питательную воду. Деаэратор служит для удаления из обоих потоков растворенных в них газов — кислорода и углекислоты. Движение воды во всей этой системе осуществляется насосами — конденсационными и питательными. Последние нагнетают воду в котел, предварительно пропуская ее через ПВД и водяной экономайзер, где питательная вода нагревается обычно до температуры, близкой к кипению воды в котле. В экономайзере нагрев проводится отходящими топочными газами, а в ПВД так называемым отборным паром, отбираемым из некоторых ступеней турбины.

Современные котлы, т. е. паровые котлы, представляют собою систему труб, внутри которых находится рабочее тело — вода или пар, а снаружи обогревающая среда — горящее топливо и образующиеся при сгорании высокотемпературные газы (до 1400 °С). На рис. 2.4 представлена схема барабанного котла с естественной циркуляцией. Питательная вода поступает в барабан, разделенный перегородками на три отсека. В среднем отсеке, который именуется, по некоторым соображениям, чистым 1 питательная вода смешивается с водой, уже находящейся в котле (котловой водой). По опускным трубам 2, размещенным вне топки и, следовательно, не обогреваемым, смесь эта опускается в нижние коллекторы котла 3, к которым присоединен ряд экранных труб 4. Они называются так потому, что первоначально их назначением было защищать (экранировать) стенки топочной камеры котла от разрушающего действия высоких температур. В настоящее время эти трубы являются основным элементом котла, воспринимающим тепловой поток и передающим тепло рабочему телу, т. е. котловой воде. Послед-

няя при этом частично обращается в пар и образовавшаяся смесь пара и воды устремляется по экранным трубам вверх в барабан. Вследствие различной плотности воды и пароводяной смеси осуществляется естественная циркуляция — по опускным трубам 9 опускается котловая вода, а по экранным поднимается смесь пара и воды. В барабане эта

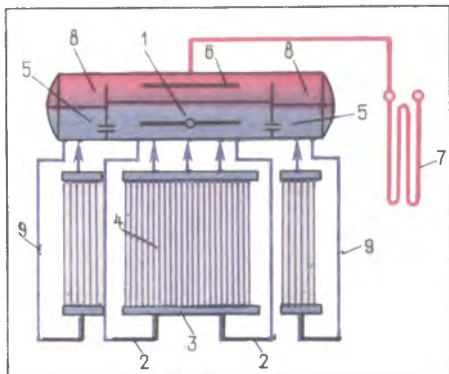


Рис. 2-4. Схема барабанного котла с естественной циркуляцией и со ступенчатым испарением.

смесь разделяется, пар уходит в пароперегреватель, а вода, смешавшись с новой порцией питательной воды, вновь опускается, продолжая свою естественную циркуляцию в котле. Часть котловой воды из отсека 1 через отверстия в перегородках 5 переходит в два других отсека барабана, называемых солевыми отсеками 8. В них вода продолжает свою циркуляцию, находясь уже в системе солевых отсеков 8 — правого и левого. Такая система с отсеками создана проф. Э. И. Роммом и конструктивно разработана В. Н. Ноевым в 1937—1940 гг. Эта система, как это будет показано далее (см. гл. 9), позволяет получать чистый пар из котловой воды, имеющей даже значительную концентрацию растворенных солей. Из барабана котла пар, называемый насыщенным, поступает в пароперегреватель 7. Перед этим насыщенный пар освобождается от уносимых им брызг котловой воды, проходя сепарационные или паропромылочные устройства 6. Трубки пароперегревателя обогреваются дымовыми газами, уже отдавшими значительную часть тепла экранным трубам. Из пароперегревателя перегретый пар направляется в турбину (см. рис. 2.2).

Стремление максимально снизить расход топлива на получение энергии реализовалось в первую очередь путем по-

вышения параметров пара, т. е. его давления и температуры перегрева. Но с повышением давления снижается различие в плотностях воды и пара, что ослабляет движущий напор естественной циркуляции. При высоких давлениях возрастают также расходы металла и сложность изготовления котельных барабанов. Для устранения этих и ряда других не-

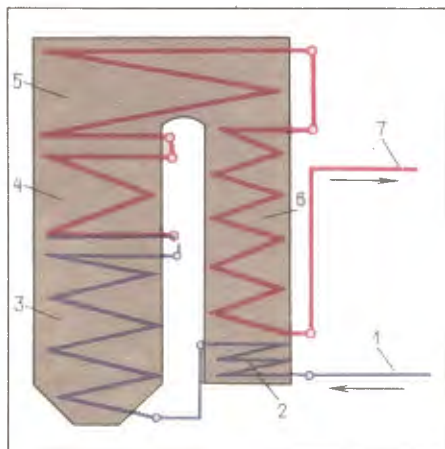


Рис. 2-5. Схема прямого котла.

1 — поступление воды; 2 — экономайзерная зона; 3 — нижняя радиационная часть (НРЧ); 4 — средняя радиационная часть (СРЧ); 5 — верхняя радиационная часть (ВРЧ); 6 — конвективный пароперегреватель; 7 — выход пара; кружками обозначены коллекторы.

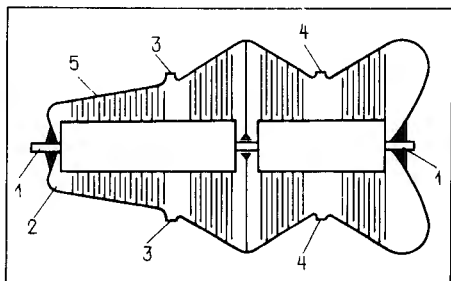
достатков барабанных котлов проф Л. К. Рамзиным в 1929 г. была предложена, а затем детально конструктивно разработана совершенно новая система котла, получившая название прямого. В таких котлах питательная вода проходит агрегат однократно, т. е. в них нет циркуляции. Упрощенно можно сказать, что в прямом котле вода входит в один конец сложного многотрубного пучка, а из другого конца выходит не пароводяная смесь, а уже перегретый пар, направляемый в турбину. Условно, хотя и не совсем правильно, такой котел называют котлом с однократной циркуляцией (рис. 2.5). В прямом котле также имеется экономайзерная зона и коллекторы, соединяющие пучки параллельно работающих труб, но отсутствуют барабаны. Нет в нем и котловой воды, которая осуществляла бы внутрикотловую циркуляцию. Следует заметить, что конструктивных вариантов котлов как с естественной циркуляцией, так и прямых предложено достаточно много.

Паровая турбина показана на рис. 2.6; ее элементами являются направляющая и движущаяся системы, т. е. вал

с укрепленными на нем дисками, несущими лопатки. Пар, ударяясь об эти лопатки, отдает им свою энергию, снижая свои параметры (давление и температуру) и вращая вал турбины. Это вращение передается генератору, в котором по законам электродинамики вырабатывается электрическая энергия. Для повышения эффективности использования

Рис. 2-6. Схема устройства паровой турбины.

1 — вал турбины; 2 — вход пара в ЦВД; 3 — отбор пара на регенеративные подогреватели; 4 — вход пара в ЦНД; 5 — лопаточный аппарат и направление



энергии пара необходимо создавать максимальную разность по давлению и температуре пара в начале и конце турбины. Этому служит, с одной стороны, повышение параметров поступающего на турбину пара, а с другой — конденсация отработавшего пара в конденсаторе. При конденсации создается разрежение (более или менее глубокий вакуум), и разность в параметрах существенно возрастает. При конденсации отработавшего пара достигается также важная цель — осуществляется экономия ценного рабочего тела, каким является вода высокой чистоты. Получающийся конденсат вновь участвует в основном цикле паровой электростанции.

Конденсатор представляет собой обычно горизонтально расположенный металлический цилиндр, в котором вальцовано множество трубок, изготовленных из латуни. В межтрубное пространство конденсатора и поступает конденсирующийся пар; это пространство называется паровым. В нем господствует вакуум, поддерживаемый системой отсоса неконденсирующихся газов. По трубкам конденсатора проходит охлаждающая вода, которая в современных электростанциях осуществляет свое круговое движение, свой цикл. В этом цикле теплая вода после конденсатора направляется для охлаждения в градирни — высокие до 50 м и более полые башни, внутри имеющие насадку, по которой во-



да стекает дождем. Навстречу воде идет поток воздуха, создаваемый разностью температур. При частичном испарении воды происходит ее охлаждение. Из резервуара под градирней охлажденная вода циркуляционными насосами вновь подается в конденсатор (см. гл. 10, рис. 10.1). Иногда градирни заменяются брызгальными бассейнами, в которых вода охлаждается воздухом, разбрызгиваясь множеством фонтанчиков, однако это менее экономично и эффективно. Применяется также на ЭС, удаленных от больших населенных пунктов, прудовое охлаждение; тогда вода проходит последовательно систему прудов и частично испаряется с их поверхности. Ранее использовалось прямоточное охлаждение, т. е. теплая вода просто сбрасывалась без повторного ее использования в природные водоемы. Из них же забиралась и вода на охлаждение. В принципе такой способ охлаждения применим только на очень крупных реках, но и там от него приходится отказываться, так как температурные колебания приводят к нарушению биологического равновесия в естественных водоемах.

Подогреватели питательной воды (ПВД) и конденсата (ПНД) служат для использования части тепла пара. Экономически оказывается выгодным часть пара после головной части турбины, отдавшего в ней значительную долю своей энергии, использовать не для выработки энергии в хвостовой части турбины, а направить для подогрева питательной воды и конденсата. Такая система использования тепла части пара называется регенеративной. Отбираемый из турбины пар направляется в ПНД и ПВД, а также в деаэратор, где совершается удаление газов (кислорода и углекислоты) из питательной воды. Устройство подогревателей принципиально такое же, как конденсатора, с той лишь разницей, что вместо охлаждающей воды по трубкам в ПНД происходит конденсат, а в ПВД — питательная вода. Деаэратор состоит из головки, в которую поступают потоки воды и греющего пара, и емкости, где собирается деаэрированная питательная вода (см. гл. 7).

### **2.3. ТЕПЛОФИКАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ, ОТДАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ, ТЕПЛО И ПАР**

На рис. 2.7 показана схема таких ТЭЦ. Кроме аппаратуры, общей для всех типов станций, т. е. котла, пароперегревателя, турбины, генератора, конденсатора, деаэратора,

насосов, схемы регенерации, водоподготовки и водяного экономайзера, здесь есть сетевые подогреватели, иногда называемые бойлерами, а для ТЭЦ, отдающих пар производствам, также аппаратура для использования пара и система очистки производственного конденсата.} Основным отличием ТЭЦ от КЭС «по воде» является значительное пре-

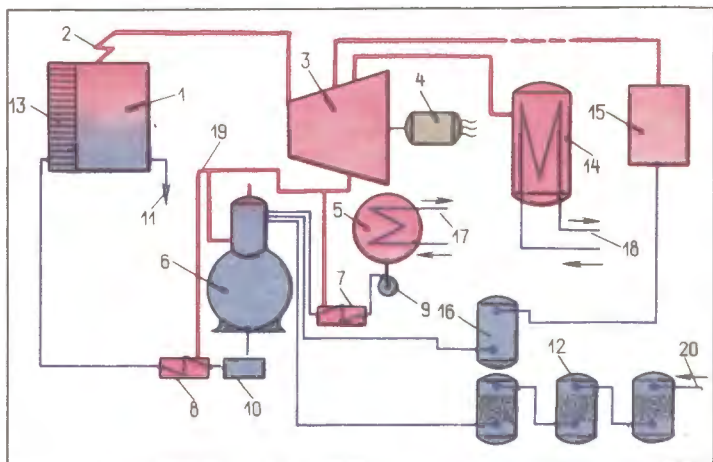


Рис. 2-7. Схема теплофикационной ТЭЦ, отдающей пар производствам и тепло.

1—паровой котел; 2—пароперегреватель; 3, 4—турбогенератор; 5—конденсатор; 6—деаэратор; 7, 8—ПНД и ПВД; 9, 10—насосы конденсата и питательной воды; 11—продувка котла; 12—водоподготовка; 13—водяной экономайзер; 14—сетевые подогреватели; 15—промышленная аппаратура, потребляющая пар; 16—конденсатоочистка; 17—вода, охлаждающая конденсатор; 18—теплофикационная вода; 19—отборный пар на регенерацию для обогрева конденсата в ПНД и питательной воды в ПВД, а также для удаления газов в деаэраторе 6; 20—исходная вода.

обладание добавочной очищенной воды и производственных конденсатов в балансе питательной воды ТЭЦ. Конденсат турбин составляет 98–99% для КЭС, а для ТЭЦ всего 20–60% (в зависимости от типа ТЭЦ). Иногда значительную долю составляет конденсат сетевых подогревателей и производственных потребителей пара. Остальное восполняется добавочной водой, количество которой на некоторых ТЭЦ доходит до 50–60%, изредка и выше. К ранее рассмотренным основным аппаратам в этих электростанциях добавляются сетевые подогреватели, парoisпользующая аппара-

тура и установки конденсатоочистки. Сетевые подогреватели предназначены для подогрева воды, направляемой в теплофикационную сеть. Конструктивно они не отличаются существенно от других подогревателей, эти аппараты выдают горячую воду в теплосеть. Последняя бывает закрытой или с водоразбором, т. е. открытой. При закрытой сети практически вся вода от абонентов вновь возвращается на ТЭЦ для повторного нагрева. Таким образом, осуществляется еще один цикл — теплофикационный. Системы с водоразбором, напротив, должны подогревать все новые порции свежей воды, так как горячая вода расходуется у абонентов (на души, ванны, мытье белья и посуды и прочие бытовые надобности).

Производственная пароиспользующая аппаратура находится в ведении тех предприятий, которые получают пар от ТЭЦ. Эта аппаратура довольно разнообразна. Пар применяется в паровых молотах и прессах, подогревателях различных сред, каландрах бумажных машин, варочных котлах для получения целлюлозы, при разгонке нефтей и бензинов и т. д., и т. п. От некоторых из этих аппаратов возвращающийся конденсат бывает более или менее чистым. Конденсат сушилок, каландров бумажных машин, различных подогревателей обычно загрязнен только окислами железа и окислами других конструкционных материалов. Конденсат паровых прессов или молотов, кроме окислов железа, содержит значительное количество смазочных масел. Конденсат нефтеперегонных заводов всегда загрязнен нефтепродуктами. От варочных котлов целлюлозного производства конденсат, естественно, не возвращается, так как пар подается непосредственно в древесную массу. Различный состав загрязнений может быть в конденсатах от нефтехимических и других химических комбинатов. Загрязнения попадают в конденсат через неплотности в аппаратуре, использующей пар, и нередко бывают весьма опасными для стационарного оборудования.

Аппаратура конденсатоочистки служит для обработки конденсатов, возвращаемых от производственных потребителей пара; обычно она рассчитана на улавливание нефтепродуктов, окислов железа и катионов щелочноземельных металлов. Детальное описание этих установок и их работы дано в соответствующих главах, посвященных водоподготовке.

## 2.4. ТЕПЛОФИКАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ, ОТДАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ, ТЕПЛО И ПИТЬЕВУЮ ВОДУ

Некоторые районы нашей страны испытывают недостаток пресной воды. К бедным пресной водой районам относятся многие крупные промышленные города, например Сумгаит, большие культурные и административно-хозяйственные центры, как Баку, Красноводск, Шевченко, Донецк, города и поселки Донбасса, Ставропольского края, Казахстана и др. Имеющиеся в таких районах источники природных вод с весьма высоким содержанием растворенных солей непригодны для питья и хозяйственно-бытовых нужд. Так, Сумгаит, Баку, Красноводск и Шевченко расположены на берегу Каспийского моря. В Донбассе, в Ставропольском крае и во многих районах Казахстана имеются высокоминер-

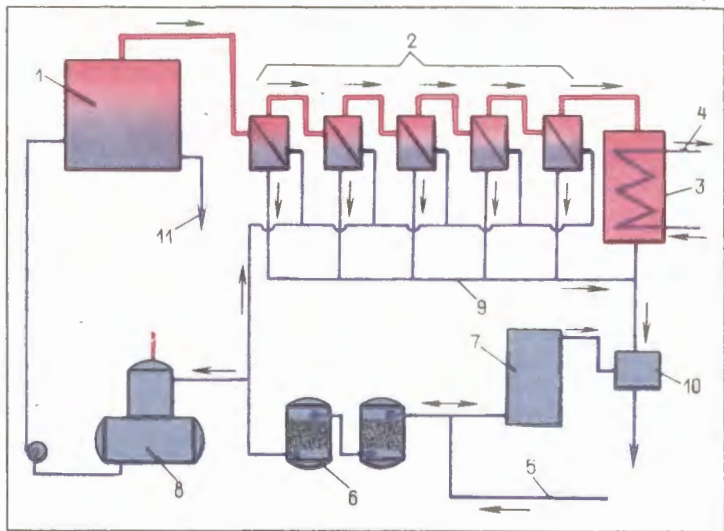


Рис. 2-8. Схема двухцелевой ТЭС, вырабатывающей электроэнергию и питьевую воду.

1 - котел; 2 - турбина; 3 - генератор; 4 - пароперегреватель; 5 - конденсатор; 6 - конденсатный насос; 7 - источник высокоминерализованной (например, морской) воды; 8 - установка для санитарной обработки воды; 9 - узел смешения конденсата с высокоминерализованной санитарно-обработанной водой; 10 - водопроводная сеть; 11 - химическая обработка (умягчение) высокоминерализованной воды; 12 - деаэрактор; 13 - питательный насос; 14 - продувка котла.

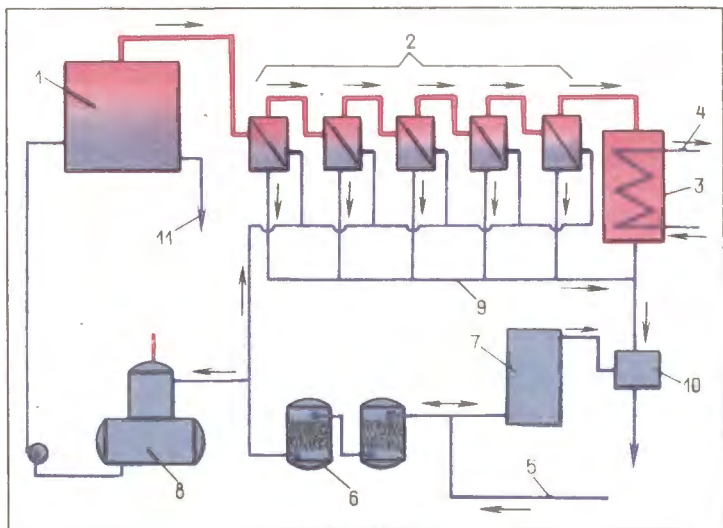


Рис. 2-9. Схема двухцелевой ТЭЦ, отпускающей потребителям тепло и питьевую воду.

1—паровой котел; 2—многокорпусная испарительная установка; 3—нагреватель сетевой воды; 4—выход горячей воды; 5—исходная вода; 6—водоочистка; 7—установка для обеззараживающей обработки воды; 8—деаэрактор; 9—смесь дистиллята от испарителей; 10—смеситель дистиллята с обеззараженной водой; 11—продувка котла.

гут быть после относительно несложной обработки применены для питания паровых котлов электростанций. Конденсат же таких электростанций может быть использован для приготовления пресной воды, направляемой для бытовых нужд населения. Такие ЭС будут вырабатывать не только электроэнергию или тепло, но и пресную воду, они становятся двух- или трехцелевыми ЭС.

На рис. 2.8 показана принципиальная схема двухцелевой ЭС, т. е. вырабатывающей электроэнергию и опресненную воду. На схеме показано, что конденсат отработавшего в турбинах пара уже не возвращается для питания котла, а после смешивания с некоторым количеством высокоминерализованной воды направляется в водопроводную сеть. Естественно, что добавок минерализованной воды подвергается обычной санитарной обработке, т. е. хлорированию или озонированию, осветлению и т. д. Такое добавление минерализованной воды к конденсату необходимо, потому что

питьевая вода обязательно должна содержать некоторое количество солей, в противном случае она является вредной и неприятной на вкус. На такой двухцелевой ЭС котлы питаются уже не смесью конденсата с химически очищенным добавком, а только обработанной высокоминерализованной водой.

Если ЭС предназначена для выработки тепла и опресненной воды, то могут быть реализованы схемы с включением многоступенчатых испарителей (рис. 2.9). Такие двухцелевые ТЭЦ разработаны В. И. Кошкошем. В этих ТЭЦ пар котла расходуется на многокорпусную испарительную установку, а паром последнего корпуса нагревается сетевая вода теплофикационной системы в подогревателях сетевой воды.

## 2.5. АТОМНЫЕ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ (АЭС)

Атомные электростанции классифицируют в первую очередь по числу контуров. Схемы одно-, двух- и трехконтурной АЭС показаны на рис. 2.10—2.12. Здесь 1 — реактор, т. е. аппарат, где вследствие деления ядер урана-235 развивается тепло, передаваемое кипящей воде. Насыщенный пар, образующийся в реакторе, в одноконтурной АЭС направляется непосредственно в турбину, а конденсат из конденсатора возвращается обратно в реактор, пройдя предварительно конденсатоочистку, регенеративные подогреватели и деаэрактор. Для непрерывной очистки продувочной воды реактора имеется специальная установка, состоящая из циркуляционного насоса и системы теплообменников и фильтров. Очищенная в этих фильтрах продувочная вода не выбрасывается, а вновь возвращается в реактор. Так как турбины на АЭС работают на насыщенном паре, то после первых ступеней турбины пар становится влажным. Для удаления влаги перед последними ступенями турбины устанавливается сепаратор, отводящий влагу в деаэрактор или в регенеративный подогреватель. Добавочная вода готовится на водоочистке.

В двухконтурной АЭС (рис. 2.11) из реактора выходит не пар, а высокотемпературная вода, которая передает тепло воде второго контура в парогенераторе. Пар этого парогенератора является рабочим телом второго контура; он поступает в турбину 2, затем в конденсатор 3 и через систему регенерации и деаэрактор возвращается на питание парогенератора. Для непрерывной очистки воды, циркулирующей по

контуру: реактор – парогенератор – реактор служит система фильтров, через которую все время проходит часть воды.

В качестве теплоносителя в АЭС могут быть применены также газы, а равно и расплавленные металлы, например натрий. Последний непрерывно облучается мощными нейтронными потоками и становится высокорadioактивным. Для

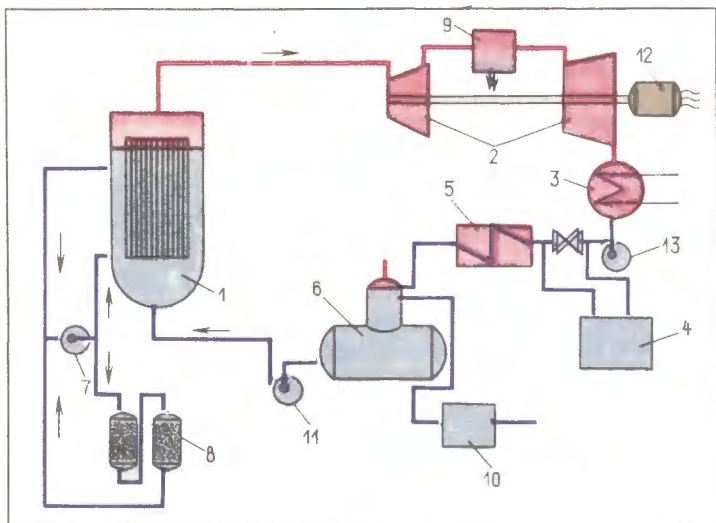


Рис. 2-10. Схема одноконтурной АЭС.

1 – реактор; 2 – паровая турбина ЦВД и ЦНД; 3 – конденсатор; 4 – конденсатоочистка; 5 – регенеративный подогреватель; 6 – деаэрагор; 7 – главный циркуляционный насос; 8 – система очистки контурной воды; 9 – промежуточный влагоотделитель; 10 – подготовка добавочной воды; 11 – насос питательной воды; 12 – электрогенератор; 13 – конденсатный насос.

того чтобы избежать загрязнения им поверхностей парогенератора, создают трехконтурную схему (рис. 2.12). Между высокорadioактивным первым контуром и парогенератором здесь включен промежуточный контур. В нем циркулирует также жидкий натрий, но уже не radioактивный. Натрий промежуточного контура обогревается теплом первого контура и передает тепло парогенератору. Пока АЭС служат только для получения электроэнергии, т. е. являются конденсационными ЭС. Однако в ближайшее время появятся и атомные ТЭЦ, отпускающие потребителям электрическую

энергию и тепло. Одна такая атомная ТЭЦ – Билибинская работает на северо-востоке нашей страны с 1974 г.

Как видно из схем, распространенных в настоящее время одно- и двухконтурных АЭС, некоторые элементы оборудования этих электростанций несущественно отличаются от аналогичных элементов обычных тепловых станций.

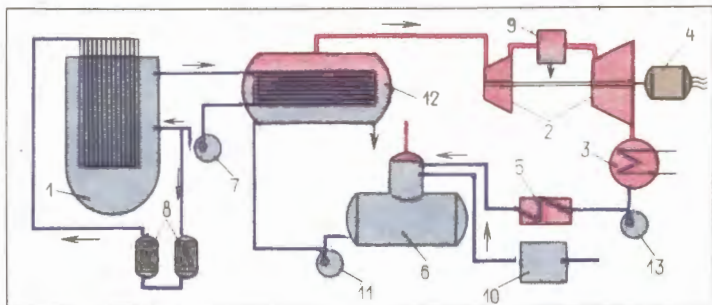


Рис. 2-11. Схема двухконтурной АЭС.

12 – парогенератор; остальные обозначения те же, что и на рис. 2-10.

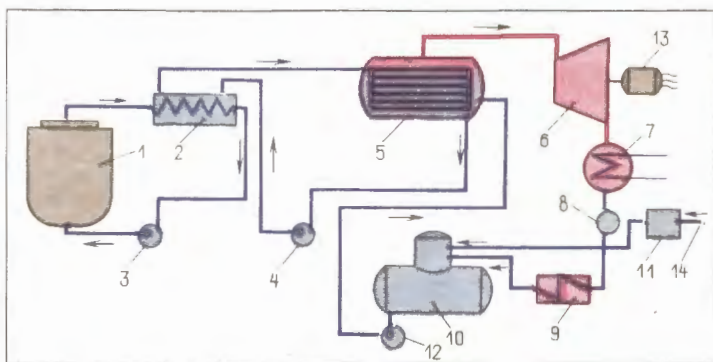


Рис. 2-12. Схема трехконтурной АЭС.

1 – реактор, обогревающий жидкометаллический натрий; 2 – теплообменник, в котором радиоактивный натрий первого контура отдает тепло также жидкометаллическому натрию второго промежуточного контура; 3 и 4 – насосы жидкометаллического натрия; 5 – парогенератор; 6 – паровая турбина; 7 – конденсатор; 8 – конденсатный насос; 9 – система регенерации; 10 – деаэратор; 11 – приготовление добавочной воды; 12 – питательный насос; 13 – электрогенератор; 14 – сырая вода.



К элементам, присущим только АЭС, следует отнести реактор с фильтрами очистки реакторной воды и парогенератор для двухконтурных АЭС. Некоторые особенности есть у турбин, работающих на насыщенном паре и вследствие этого имеющих специальные влагоотделители, включенные между цилиндром повышенного давления и хвостовой частью турбины.

Основу реакторов представляют так называемые тепловыделяющие элементы, сокращенно твэлы. Это обычно трубки, заполненные «таблетками» ядерного топлива, т. е. двуокисью урана, содержащей  $^{235}\text{U}$ . Проходящая между твэлами вода нагревается ими; тепловая нагрузка поверхности твэлов достигает миллиона килокалорий на квадратный метр поверхности в час ( $1000\,000\text{ ккал}/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ ). Оболочка твэла изготовлена из циркониевых сплавов, способных выдерживать кратковременные повышения температуры даже до  $500^\circ\text{C}$ . Пучки твэлов находятся в кассетах, которыми и начинен реактор.

Парогенераторы, применяемые на отечественных АЭС, представляют собой горизонтально установленные барабаны диаметром 3,5-4,0 м, в которых размещается трубная система из нержавеющей стали. По трубкам проходит теплоноситель, т. е. горячая вода из реактора. Кипящая вода окружает трубный пучок. В паровом пространстве парогенератора размещены сепарирующие устройства, отделяющие пар от брызг кипящей воды.

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ

# ВОДА В ТЕХНИКЕ

### 3.1. ПРИМЕНЕНИЕ ВОДЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Вода является самым распространенным (если даже не считать гидроэнергетику) материалом, применяемым почти во всех отраслях промышленности. Это растворитель различных веществ, среда для протекания разнообразных химических реакций, составная часть многих технических и бытовых продуктов, охлаждающее и нагревающее вещество для деталей машин и аппаратов, промышленных агрегатов и отопительных систем. Вода также в значительных количествах идет для орошения земель засушливых районов. В системах городского водоснабжения огромные количества во-

ды предназначаются для обеспечения населения питьевой водой и других бытовых нужд, а также в значительных количествах для промышленных целей.

Непосредственное использование природных вод для промышленных и бытовых нужд является в большинстве случаев неприемлемым. Предъявляемые в промышленности требования к качеству потребляемой воды определяются специфическими условиями тех или иных технологических процессов. Так, многие производства (текстильное, кожевенное, спирто-водочное) требуют мягкой воды, т. е. не содержащей солей кальция и магния; в бумажной промышленности особенно опасной примесью вод считаются соли железа, вызывающие пятна на бумаге. В охлаждающей воде нежелательно присутствие микроорганизмов, которые приводят к зарастанию микрофлорой и водорослями омываемых водой поверхностей. Питьевая вода должна быть бесцветна, без запаха, не содержать вредных для здоровья веществ и болезнетворных микроорганизмов. В настоящее время насчитывается более 300 различных видов производств, требующих ту или иную предварительную обработку природной воды. Особенно высокие требования к потребляемой воде предъявляет теплоэнергетическое производство.

В качестве исходного сырья во всех перечисленных выше областях применяют в основном пресные поверхностные и подземные воды, в ограниченном количестве используются воды морей и океанов.

Общий сток речных вод с территории СССР составляет около  $4400 \text{ км}^3/\text{год}$ , или на 1 чел. около 18 тыс.  $\text{м}^3/\text{год}$  против 2 тыс.  $\text{м}^3/\text{год}$  в развитых зарубежных странах. Следует, однако, иметь в виду, что подавляющее большинство (около 86%) речного стока приходится на северные и восточные районы СССР, находящиеся вдали от основных центров промышленности и насчитывающие не более 15% всего населения СССР, в то время как основное (около 85%) население СССР и около 80% всего промышленного производства страны расположено на территории, речной сток которой составляет около 14% общесоюзного стока. Так, годовой сток Волги составляет всего  $250 \text{ км}^3$ , тогда как стоки Енисея, Лены, Оби и Амура составляют соответственно 623, 508, 396 и  $350 \text{ км}^3$ , а суммарно около  $1900 \text{ км}^3$ . Источниками пополнения речных стоков служат подземные воды, атмосферные осадки и таяние ледников в горных районах. Наиболее чистой является дождевая вода, однако конденса-

ция водяных паров в верхних слоях атмосферы происходит преимущественно на пылинках различных веществ и мельчайших кристалликах солей, попадающих в воздух в результате испарения брызг волн морей и океанов. Проходя через атмосферу, дождевая вода растворяет часть содержащихся в воздухе газов (азот, кислород, углекислый газ) и увлекает с собой взвешенные в воздухе частицы пыли. Речные и подземные воды при соприкосновении с почвой растворяют значительные количества содержащихся в ней различных солей. Подземные воды, фильтрующиеся через почву, почти всегда прозрачны. Речные воды обычно содержат взвешенные вещества в виде частиц почвы, смываемых с берегов в результате дождей и весенних паводков.

Вблизи населенных пунктов на состав поверхностной воды оказывает влияние спуск сточных вод и различных отходов промышленных предприятий, который за последние десятилетия приобретает все более значительные размеры. Во избежание такого прогрессирующего загрязнения поверхностных вод по постановлению Партии и Правительства СССР промышленные предприятия сооружают специальные установки для очистки и обезвреживания сточных вод (см. гл. 10).

Общее солесодержание дождевой воды не превышает 3–5 мг/л в районах, отдаленных от крупных электростанций и других промышленных предприятий, работа которых сопряжена с поступлением в атмосферу больших количеств отходов. Дождевая вода, выпадающая вблизи от таких предприятий, а также в больших населенных пунктах, более загрязнена, и содержание различных солей в ней может достигать 20 и даже 50 мг/л.

У поверхностных и подземных вод концентрация растворенных веществ колеблется от 50–200 до 1500–2000 мг/л в зависимости от состава горных пород и почвы, с которыми вода контактирует.

Солесодержание морских вод также весьма разнообразно (табл. 3.1).

Для удовлетворения разнообразных требований к качеству воды, потребляемой различными отраслями промышленности, возникает необходимость специальной физико-химической обработки природной воды. Она осуществляется на водоподготовительных установках, производительность которых колеблется в больших размерах в зависимости от масштабов расхода воды потребителем и достигает многих

тысяч кубометров воды в час. В этих условиях обработка воды выделяется в специальный цех, располагаемый в отдельном здании, а в системах городского водоснабжения, где часовая потребность в воде доходит до нескольких десятков тысяч кубометров, обработка природной воды превращается в особую отрасль промышленности.

Таблица 3.1

Состав воды некоторых морей и океана, г/л

| Водоем              | Соле-<br>содер-<br>жание | Ионный состав   |                              |                 |                |                  |                  |
|---------------------|--------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|
|                     |                          | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
| Каспийское море     | 12—<br>13                | 5,0             | 3,0—<br>3,5                  | 3,0—<br>3,2     | 0,10           | 0,7—<br>0,8      | 0,35—<br>0,40    |
| Черное море         | 19,0                     | 11—<br>10       | 1,55                         | 6,20            | 0,19           | 0,73             | 0,20             |
| Балтийское море     | 11,0                     | 6,37            | 0,58                         | 3,42            | 0,05           | 0,40             | 0,18             |
| Северное море       | 33,1                     | 18,16           | 2,68                         | 10,33           | 0,37           | 1,18             | 0,38             |
| Средиземное море    | 37,3                     | 19,78           | 3,05                         | 12,10           | 0,37           | 1,43             | 0,47             |
| Мертвое море        | 240,0                    | 155,19          | 0,99                         | 31,20           | 7,51           | 26,30            | 13,71            |
| Атлантический океан | 35,9                     | 19,92           | 2,83                         | 11,04           | 0,37           | 1,33             | 0,41             |

Для любой водоподготовительной установки поступающая на нее природная вода (речная, артезианская, морская) является по существу исходным сырьем, которое после надлежащей обработки превращается в готовый продукт — очищенную воду с заданными показателями качества.

### 3.2. ПРИМЕНЕНИЕ ВОДЫ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Продуктами теплоэнергетического производства являются: электрическая энергия; тепло, отдаваемое в виде горячей воды в теплофикационных закрытых (отопительных) или открытых сетях; пар, используемый для различных технологических нужд соседними предприятиями; иногда вода для питья и хозяйственных надобностей в районах, лишенных природных пресных вод.

На паротурбинных электростанциях вода используется в первую очередь как рабочее тело, затем как теплоноситель, как участник технологических процессов в различных производствах, охладитель, транспортер золы и шлака и для других целей.

Роль воды как рабочего тела заключается в следующем: в топке парогенератора или в атомном реакторе вследствие

сгорания топлива или деления ядер урана-235 выделяется тепловая энергия, которая через металлические стенки экранных труб или тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ) передается циркулирующей воде. Воспринимая это тепло, вода переходит из жидкого состояния в газообразное, т. е. превращается в пар, энергия которого приводит во вращение ротор паровой турбины и находящийся с ней на одном валу электрический генератор. Вода, используемая как теплоноситель, нагревается отборным паром в сетевых подогревателях, а затем направляется к абонентам. В закрытых системах теплоснабжения вода с пониженной температурой возвращается обратно на ТЭЦ, где вновь нагревается. В открытых системах горячая вода расходуется абонентами и на ТЭЦ уже не возвращается.

Наиболее высокие требования к качеству воды предъявляются в основном энергетическом цикле.

Эффективность передачи тепловой энергии и последующего ее превращения в механическую энергию, определяется чистотой контактирующих с водой и паром поверхностей металла. Образование различных веществ на теплопередающих поверхностях приводит к ухудшению теплопередачи. Температура топочных газов превышает  $1000^{\circ}\text{C}$ , а интенсивность передачи тепла в современных котлах достигает  $400-500$  тыс. ккал/(ч·м<sup>2</sup>). В реакторах АЭС эта величина достигает 1 млн. ккал/(м<sup>2</sup>·ч). При таких интенсивностях теплопередачи образование отложений, тормозящих этот процесс со стороны тепловоспринимающей среды, легко приводит к опасному повышению температуры металла. Образование отложений на лопаточном аппарате турбин резко снижает их экономичность, а при значительных количествах отложений может вызвать и повреждения отдельных деталей турбины.

Для предотвращения всех этих нарушений необходимо максимально снижать концентрации в питательной воде и паре растворенных взвешенных веществ, а также агрессивных агентов, вызывающих коррозию металла.

Первое условие требует: удаления присутствующих в природных водах примесей, находящихся в грубодисперсном и коллоидном состояниях, и растворенных солей, которые при нагревании воды образуют малорастворимые соединения (соли жесткости воды). Для прямоточных котлов возникает необходимость практически полного удаления всех растворенных в питательной воде веществ, поскольку

многие из них уносятся перегретым паром в турбину и по мере снижения давления в турбине отлагаются в ее проточной части.

Второе условие требует максимально полного удаления растворенных в питательной воде агентов коррозии и создания условий наибольшей сохранности металла как основного, так и вспомогательного оборудования. Следует заметить, что в результате коррозионных процессов в воде и паре появляются в виде взвешенных частиц окислы металлов (преимущественно железа и меди), которые уносятся паром в турбину со всеми вытекающими отсюда отрицательными последствиями.

Как будет показано в следующих главах, современные методы физико-химической обработки природной воды позволяют обеспечить выполнение перечисленных выше условий, гарантирующих длительную безаварийную работу основных агрегатов теплоэнергетического производства даже для тепловых электростанций за критических параметров, когда из природной воды требуется получать практически полностью обессоленную воду. Однако необходимо при этом иметь в виду, что если незначительные остаточные концентрации в питательной воде агрессивных веществ не являются опасными с точки зрения коррозионного повреждения элементов котлотурбинного блока, то этого нельзя сказать в отношении появляющихся в воде и паре как следствие коррозионных процессов взвешенных частиц окислов металлов, поскольку даже незначительная их концентрация в паре, как указывалось выше, приводит к ощутимым нарушениям нормальной работы турбогенератора. С этой точки зрения предотвращение коррозии металла является в настоящее время для ТЭС сверхвысокого давления наиболее важной проблемой.

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

### ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ

#### 4.1. ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природные воды, кроме растворенных веществ, часто содержат примеси в виде более или менее размельченных частиц различных минералов и органических остатков. Из ми-

нералов в воде содержатся частички глин, песчинки, листочки слюд и т. п. Органические вещества природных вод обычно представлены гуматами — сложными соединениями не вполне выясненного строения, образовавшимися из растительных остатков в результате их окисления. Кроме гуматов в природных водах в нерастворенном состоянии могут присутствовать кусочки растений и почвенные частицы, мелкие и мельчайшие организмы, как живые, так и отмершие и т. д.

Грубодисперсные частицы не могут находиться в воде в устойчивом состоянии; они или всплывают при их плотности, меньшей плотности воды (около 1), или осаждаются. Например, песчинки, имеющие степень дисперсности 10 (размером 0,1 см), оседают в спокойной воде со скоростью 100 мм/с. За 1 мин такие песчинки опустятся почти на 6 м. Более мелкие песчинки дисперсностью, например, 1000 (размером  $10^{-3}$  см) будут оседать уже значительно медленнее; их скорость осаждения равна примерно 0,15 мм/с, и за 1 мин они опустятся только на 9—10 мм.

Как крупные, так и мелкие частицы, находящиеся в воде, обычно приобретают электрический заряд. Обусловлено это различными причинами. Например, поверхность данного твердого вещества может избирательно адсорбировать те или другие ионы, присутствующие в воде. Концентрируя эти ионы, поверхность приобретает определенный заряд или данное вещество отдает в раствор ионы и при этом заряжается. В частности, гуминовые вещества отдают ионы водорода, вследствие чего частички этих веществ приобретают отрицательный заряд.

Заряд частицы определяется ее поверхностью, которая приобретает тем большее значение, чем меньше размеры частицы (табл. 4.1).

Таким образом, если для грубой взвеси поведение частиц определяется их массой, то для тонких суспензий и коллоидных частиц это поведение будет определяться поверхностными силами. Получив одноименный заряд, коллоидные частицы не могут слипаться и оседать, так как заряд препятствует их сближению.

Взвешенные вещества создают ряд осложнений как при умягчении и обессоливании воды, так и при дальнейшем ее использовании. Частички суспензий и коллоиды загрязняют иониты, снижая их способность к обмену ионов. Попадая в котлы, эти примеси участвуют в процессах накипеобразо-

вания, создают пену при кипении воды, ухудшают качество пара. При использовании мембранных способов водообработки — обратного осмоса или электродиализа взвешенные вещества, как тонкодисперсные, так и коллоидные, загрязняют мембраны, «отравляя» их. Вследствие этого освобождение воды от грубодисперсных и коллоидных примесей

Таблица 4.1

Отношение поверхности частицы кубической формы к ее объему

| Размер частицы, см | Объем $V$ , см <sup>3</sup> | Поверхность $S$ , см <sup>2</sup> | Отношение $S/V$ , см <sup>-1</sup> | Степень дисперсности, см <sup>-1</sup> |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|
| 1                  | 1                           | 6                                 | 6                                  | 1                                      |
| 0,1                | $10^{-3}$                   | $6 \cdot 10^{-2}$                 | 60                                 | 10                                     |
| 0,01               | $10^{-6}$                   | $6 \cdot 10^{-4}$                 | 600                                | 100                                    |
| 0,001              | $10^{-9}$                   | $6 \cdot 10^{-6}$                 | 6000                               | 1000                                   |
| 0,0001             | $10^{-12}$                  | $6 \cdot 10^{-8}$                 | 60000                              | 10000                                  |
| 0,00001            | $10^{-15}$                  | $6 \cdot 10^{-10}$                | 600000                             | 100000                                 |

является первоначальной стадией для почти всех водоподготовительных установок, работающих на природных поверхностных водах. Только при использовании грунтовых вод или при работе на водопроводной воде, уже отработанной на водопроводной станции, можно отказаться от этой стадии.

## 4.2. ОБРАБОТКА ВОДЫ КОАГУЛЯТОРАМИ

Если частицы грубых суспензий могут быть осаждены под действием силы тяжести, то коллоидные и тонкодисперсные частицы самопроизвольно осаждаются не будут. Этому препятствует электрический заряд, которым обладают такие частицы. Задержать их на фильтре, конечно, возможно, но такой фильтр должен обладать очень мелкими порами и естественно сопротивление фильтрованию воды через него будет значительным. Поэтому в технике водоподготовки прибегают к операции, сущность которой состоит в уменьшении или даже полном устранении заряда, мешающего частицам объединяться в более крупные агрегаты. Снятие или уменьшение заряда дисперсных частиц осуществляется созданием в обрабатываемой воде также дисперсных частиц, но с противоположным по знаку заря-



дом. Обычно для этой цели используют соединения железа или алюминия. При этом руководствуются тем обстоятельством, что в подавляющем большинстве природных вод, находящиеся в них коллоидные и тонкие дисперсные частицы несут отрицательный заряд.

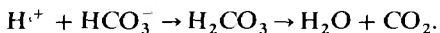
При введении, например, сернокислого алюминия в воду, происходит процесс образования дисперсных частиц  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , несущих положительный заряд. Процесс развивается по следующей схеме:



но ионы алюминия с гидроксильными ионами воды образуют малорастворимый гидрат окиси алюминия:

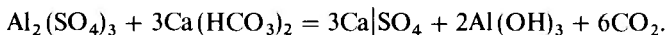


Освободившиеся при этом ионы водорода связываются бикарбонат-ионами, всегда присутствующими в природных водах,



Образующиеся частицы гидроокиси алюминия заряжены положительно вследствие того, что они отдают в раствор (диссоциируют) некоторое количество гидроксильных ионов. Возникают дисперсные частицы, заряженные положительно. Теперь между отрицательно заряженными частицами дисперсных примесей воды и образовавшимися положительно заряженными частицами гидроокиси алюминия возникают силы притяжения. Образуются укрупненные агрегаты, которые уже подчиняются силе тяготения. Эти агрегаты оседают или могут быть легко отфильтрованы вследствие своих уже достаточно крупных размеров.

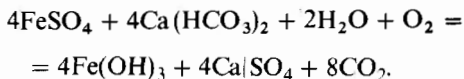
Суммарно химические процессы, приводящие к образованию частиц  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , могут быть представлены так:



Вертикальная черта в формуле сернокислого кальция показывает, что и кальций, и сульфогруппа в растворе остаются в ионизированном состоянии.

Аналогично протекает процесс образования и гидроокиси железа, если применяют соль трехвалентного железа. В случае применения железного купороса, т. е. сернокислого двухвалентного железа, процесс осложняется окислением более растворимого  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в крайне малорастворимый  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Окисление происходит под действием растворен-

ного в воде кислорода. Суммарно все это выглядит так:



Как видно из приведенных реакций, образование гидроокисей алюминия и железа связано с появлением в воде ионов водорода, которые связываются присутствующими в природной воде бикарбонат-ионами с образованием воды и углекислоты  $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

Следовательно, при этих реакциях щелочность воды (см. § 12.5) понижается. Поэтому в тех случаях, когда щелочность обрабатываемой воды недостаточна, для связывания всех образующихся при гидролизе коагулятора ионов водорода необходимо ее подщелачивать во избежание получения кислой воды. По изменению щелочности воды до и после ее обработки можно контролировать дозировку коагулятора только в случае дозировки одного коагулятора. При одновременном подщелачивании дозу коагулятора правильно определять по изменению разности между жесткостью и щелочностью (см. § 12.4).

Необходимо иметь в виду, что поскольку реакции гидролиза являются обратимыми, то, очевидно, большое влияние на процесс коагуляции должны оказывать концентрации ионов водорода и гидроксила, т. е. рН воды. Чрезмерное подщелачивание воды (до рН более 7,5) может вызвать растворение выпадающего гидрата окиси алюминия в результате образования при этих условиях алюминатов, растворимых в воде. Наоборот, гидролиз и выпадение гидрата окиси железа ускоряются при рН более 7,5–8,0. Поэтому при проведении коагуляции совместно с известкованием, при котором рН среды поддерживается около 10, следует применять только соли железа.

Расчетным путем не представляется возможным определить, какое количество солей алюминия или железа необходимо вводить в обрабатываемую воду для обеспечения оптимального режима процесса коагуляции, если учитывать многообразие различных факторов, оказывающих в той или иной мере влияние на этот процесс. К тому же основной из этих факторов — качество обрабатываемой воды — не остается постоянным, особенно у поверхностных вод, для которых характерны резкие изменения состава в периоды сильных дождей или весенних паводков. Кроме того, на

этот процесс оказывают влияние значения общего соледержания и характеристика состава воды, температура и пр.

Для определения оптимального режима коагуляции обычно рекомендуется проведение лабораторных опытов с данной водой в периоды резкого изменения ее состава путем параллельного введения в ряд определенных объемов воды различных количеств коагулятора и (если необходимо) щелочи с последующим наблюдением за характером образующегося осадка и скоростью его оседания. Методика такого определения изложена в ГОСТ «Воды источников хозяйственно-питьевого назначения. Методы технологического анализа воды». Такие определения особенно важно проводить при пуске и наладке вновь сооруженной водоподготовительной установки с тем, чтобы на основании полученных результатов корректировать условия проведения процесса осветления воды в данных промышленных условиях.

Для большинства природных поверхностных вод СССР доза сернокислого алюминия колеблется в пределах 0,5—1,2 мг-экв/л, сернокислого железа — 0,1—0,5 мг-экв/л при температуре подогрева обрабатываемой воды 25—40 °С.

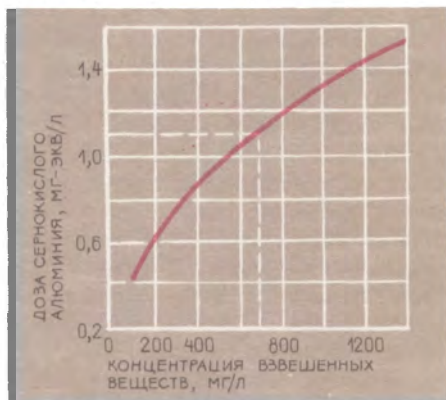
Для предварительного (до проведения лабораторных опытов) определения приблизительной дозы сернокислого алюминия или когда проведение лабораторных опытов не представляется возможным, рекомендуется пользоваться графиком на рис. 4.1. Например, при концентрации взвешенных веществ в исходной воде 700 мг/л доза сернокислого алюминия составит около 1,1 мг-экв/л.

Таким образом, обработка воды коагуляторами должна обеспечивать максимально полное удаление из обрабатываемой воды грубодисперсных и коллоидных примесей, являющихся первичным источником образования отложений на поверхностях нагрева котла, а также ухудшающих протекание процессов обработки воды методами ионного обмена. На этой стадии обработки воды ведется контроль за температурой поступающей воды, прозрачностью и значением рН. При работе с солями алюминия увеличение рН более 7,5 может привести к образованию растворимых алюминатов, которые, минуя все последующие стадии обработки воды, могут проникнуть в котел и вызовут накипеобразование.

Определение и поддержание оптимального режима для каждой стадии очистки воды является основной и наиболее ответственной обязанностью эксплуатационного персонала.

При этом необходимо подчеркнуть, что этот персонал, непосредственно и каждодневно обслуживающий данную водоподготовительную установку, должен уметь учитывать все конкретные особенности эксплуатируемого оборудования и характеристику поступающей в него исходной воды, для того чтобы находить оптимальный режим того или

Рис. 4-1. Зависимость дозы сернокислого алюминия от концентрации взвешенных веществ в исходной воде.



иного технологического процесса. Здесь предоставляется широкое поле деятельности обслуживающему персоналу для проявления инициативы, внесения рационализаторских предложений и т. п.

### 4.3. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОСВЕТЛЕНИЯ ВОДЫ

Процесс образования крупных хлопьев заметно ускоряется применением некоторых высокомолекулярных веществ, называемых флокулянтами. Чаще в качестве флокулянта используют полиакриламид (ПАА). Химическая промышленность выпускает ПАА в виде вязкой желтоватой или зеленоватой массы, содержащей 4–9% активного вещества. Применяется ПАА в виде разбавленного раствора 0,1–0,2%-ной концентрации. Дозировка флокулянта обычно находится в пределах 0,5–1,5 мг на 100 мг содержащихся в воде взвешенных веществ.

Эффективность удаления тонкодисперсных веществ заметно повышается, если одновременно с коагуляцией проводить известкование воды. Ранее известкование рас-

смаatrивалось только как способ частичного умягчения воды или снижения ее щелочности. В настоящее время к известкованию прибегают главным образом как к способу, дающему более эффективное осветление воды. При этом в качестве коагулятора пользуются сернокислым железом, так как гидроксид алюминия заметно растворима при значениях рН, оптимальных для известкования.

Более глубокая очистка воды как при коагуляции, так и в случае совмещения этой стадии с известкованием, достигается повышением продолжительности контакта очищаемой воды с образующейся грубой суспензией — шламом. Достигнуть повышения продолжительности контакта можно было бы интенсивным перемешиванием. Однако такой путь нецелесообразен, так как он сопровождается измельчением шлама и его отделение от воды становится затруднительным. Поэтому к интенсификации перемешивания прибегают лишь на участке смешивания реагентов с водой, а в дальнейшем стремятся создать спокойное восходящее движение реагирующей среды. Для повышения продолжительности контакта в современных аппаратах создают зону взвешенного шлама, через которую и движется очищаемая вода. Скорость движения воды такова, что частицы взвешенного шлама не уносятся восходящим потоком воды, но и оседают только те из них, которые достигли определенной крупности. Вот эта зона взвешенного шлама и является той частью аппарата, где с наибольшей скоростью проходят и завершаются процессы очистки воды. При многочисленных контактах с частицами шлама проходят полнее процессы сорбции примесей. Если этот процесс сочетается с известкованием, на поверхности частиц завершается кристаллизация карбоната кальция и магниальных соединений. Шламовая зона действует как фильтр, задерживая и укрупняя более мелкие частицы, которые не будь этой зоны были бы унесены потоком воды.

Очевидно, что для сохранения и стабилизации шламовой зоны совершенно необходимо избегать факторы, нарушающие ее целостность. Желательно поддерживать постоянной производительность аппарата, а если необходимо ее изменить, то делать это плавно, нерезкими толчками. Надо следить за постоянством температуры, так как ее изменение в сторону повышения вызовет образование восходящих струй более теплой (менее плотной) жидкости. Эти струи будут нарушать стабильность шламового слоя. Чрезвычайно

важно освободить воду, поступающую на обработку, от воздушных пузырьков, которые также могут разрушать шламовую зону. Все эти условия предусмотрены в современных аппаратах-осветлителях.

#### 4.4. АППАРАТЫ-ОСВЕТИТЕЛИ

Наибольшее распространение в теплоэнергетическом производстве получили осветлители, конструкция которых выполнена в основном по типу осветлителей ЦНИИ МПС с изменением отдельных элементов. Обширные работы по модернизации осветлителей применительно к условиям и требованиям теплоэнергетики проведены Водным отделением ВТИ.

На рис. 4.2 дана принципиальная схема осветлителя, на которой показаны его основные элементы. Исходная вода, предварительно немного подогретая, подается по трубопроводу в воздухоотделитель, откуда через несколько радиально расположенных распределительных труб, снабженных на концах воронками, поступает в нижнюю часть осветлителя через регулируемое сопло. Сюда по трубопроводу насосы-дозаторы подают раствор коагулятора и суспензию известкового молока. Благодаря тангенциальному вводу исходной воды и реагентов создается вращательное движение, обеспечивающее хорошее смешение воды с реагентами. Далее это вращательное движение воды гасится установленными выше вертикальными и горизонтальными перфорированными перегородками. Восходящий поток обрабатываемой воды поддерживает образующий осадок во взвешенном состоянии, создавая таким образом контактную среду, выполняющую роль взвешенного фильтра. Эта контактная среда имеет громадную поверхность большого числа составляющих ее мелких частиц шлама, что создает весьма благоприятные условия для протекания физико-химических процессов (сорбции, кристаллизации и др.), обеспечивающих эффективную обработку воды. Некоторая часть воды из верхней части контактной среды вместе с наиболее крупными частицами осадка поступает в шламоуплотнитель через окна по шламоотводным трубам. Основной поток обрабатываемой воды после контактной среды и так называемой защитной зоны (около 1,5 м), в которой заканчивается освобождение воды от взвеси, поступает через распределитель-

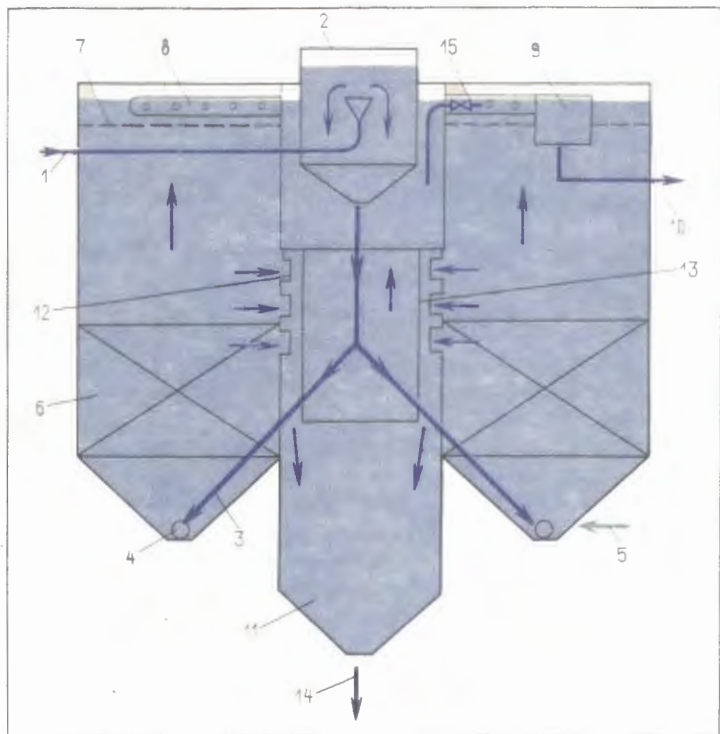


Рис. 4-2. Принципиальная схема осветлителя.

1—исходная вода; 2—воздухоотделитель; 3—распределительные трубы; 4—сопла; 5—подача раствора коагулянта; 6—перфорированные перегородки; 7—распределительная решетка; 8—перфорированный сборный желоб; 9—распределитель; 10—обработанная вода; 11—шламоуплотнитель; 12—окна; 13—стакан; 14—продувка; 15—регулирующая задвижка.

ную решетку (предназначаемую для равномерного распределения воды по площади поперечного сечения осветлителя) в перфорированный сборный желоб, откуда через распределительное устройство и трубопровод направляется в промежуточный сборный бак обработанной воды. В шламоуплотнителе происходит осаждение шлама; проходящая через него вода возвращается в сборный коллектор, откуда в распредустройство и далее вместе с основным потоком осветленной воды поступает в сборный бак. Расход возвращаемой из шламоуплотнителя воды (так называемая отсечка) регулируется задвижкой. Скапливающийся в шламоуплотни-

теле осадок удаляется непрерывной и периодической продувкой в дренаж.

Находящийся в работе осветлитель представляет собой систему, состояние равновесия и устойчивости которой требует строгой стабилизации таких параметров, как температура поступающей в осветлитель воды (колебания которой допускаются не более  $\pm 1$  °C) и производительность осветлителя. Эти два параметра определяют нормальную работу воздухоотделителя, так как колебания этих параметров в ту или иную сторону изменяют соответственно растворимость и общее количество выделяющегося из воды воздуха. Если нагрузка воздухоотделителя становится чрезмерной, то какая-то часть выделяющегося из воды воздуха будет проходить в нижнюю часть осветлителя и далее поступать в зону контактной среды. Здесь пузырьки газа будут сорбироваться частицами взвешенного осадка, что может привести к их всплыванию и уменьшению скорости их осаждения в шламоуплотнителе. При этих условиях возникает необходимость снижения производительности осветлителя, чтобы избежать резкого ухудшения качества осветленной воды.

Количество выделяющегося воздуха из обрабатываемой воды при ее поступлении в осветлитель зависит также от сезонных колебаний температуры сырой воды перед ее подогревом. Возможен подсос воздуха подающими насосами. Нередко неудовлетворительное осветление воды может происходить из-за самопроизвольного уменьшения размеров «отсечки», недопустимого повышения зоны контактной среды с соответствующим уменьшением высоты защитной зоны осветления воды или, наоборот, чрезмерного понижения верхней границы взвешенного осадка и открытия доступа осветленной воды в шламоуплотнитель. Гидравлика всей системы может нарушаться из-за зарастания отверстий в решетке и кольцевом желобе. На устойчивую работу осветлителя оказывает существенное влияние стабилизация отвода шлама, что надежно достигается автоматизацией непрерывной продувки шламоуплотнителя.

Следует иметь в виду, что физико-химическая структура образующейся контактной среды, которая определяет эффективность работы осветлителя, зависит в значительной степени от состава растворенных и взвешенных веществ в сырой воде. Последний для каждой водоподготовительной установки претерпевает изменения на протяжении года, не говоря уже о случаях поступления различных промыш-



ленных стоков, приводящих иногда к неожиданным и резким изменениям качества исходной воды.

Учитывая все изложенные выше многообразные обстоятельства, оказывающие влияние на работу осветлителя, следует признать, что выявление и поддержание у этого аппарата оптимального режима является для эксплуатационного персонала достаточно сложной и трудной задачей, требующей относительно длительного времени для наблюдения и контроля за изменениями показателей работы как самого аппарата, так и особенно за соотношениями характеристики исходной воды, контактной среды и осветленной воды. В отдельных случаях для устранения нарушений в работе осветлителя может возникнуть необходимость некоторых изменений и дополнений в запроектированной схеме осветления воды, что выполняется обычно специальными исследовательскими и наладочными организациями.

Наличие в осветлителе взвешенного шлама ограничивает скорость восходящего потока обрабатываемой воды, которую обычно принимают не более 1 мм/с. Это приводит к необходимости предусматривать большие габариты сооружаемых аппаратов, располагаемых вне здания водоподготовительной установки. Вместе с тем следует признать, что для поверхностных речных вод с сезонными резкими увеличениями концентрации взвешенных веществ такой метод осветления воды является пока единственно возможным. Применение осветлителей становится необходимым при концентрации взвешенных веществ 100–200 мг/л и выше.

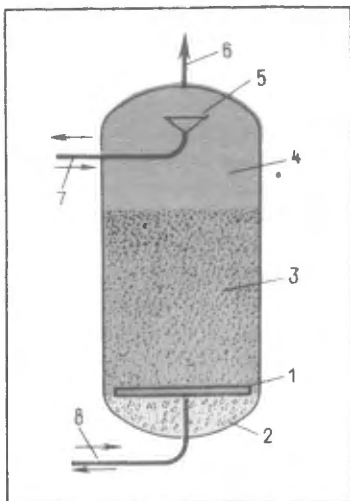
## 4.5. ФИЛЬТРОВАНИЕ ВОДЫ

Освобождение воды от грубодисперсных примесей заканчивается ее фильтрованием. Устройство механического фильтра понятно из рис. 4.3. Наиболее ответственным элементом его конструкции является нижнее распределительное устройство, которое должно обеспечивать равномерное распределение воды по всему сечению фильтра, т. е. по всей площади фильтрования. Это достигается двумя принципиально различными путями.

Первый путь заключается в создании таких гидравлических сопротивлений в проходных сечениях распределительного устройства, чтобы эти сопротивления существенно превышали все прочие сопротивления. Тем самым уменьшают-

Рис. 4-3. Принципиальная схема вертикального однопоточного механического фильтра.

1—распределительное устройство.  
2—бетон; 3—фильтрующий материал;  
4—водяная подушка; 5—распределительная и сборная воронки;  
6—воздушник; 7—подвод исходной и отвод промывной воды;  
8—выход осветленной и подвод промывной воды.



ся различия в общей сумме сопротивлений в различных точках площади фильтрования. Этот путь приводит к так называемым распределительным устройствам большого сопротивления.

Второй путь сводится к обеспечению одинакового давления проходящей через фильтр воды при подходе ее к проходным сечениям распределительного устройства (или выходе из них) и одинаковых сопротивлений во всех точках этого устройства, что позволяет иметь равномерное распределение воды при любом сопротивлении в этих исходных сечениях и приводит к так называемым распределительным устройствам малого сопротивления. Для обеспечения равного давления воды при подходе ее к проходным сечениям такого распределительного устройства (или выходе из них) создаются условия (промежуточная пористая или водяная подушка), при которых вода проходит вблизи распределительного устройства как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях, тем самым компенсируя неравномерности расхода через отдельные точки площади фильтрования. Отсюда этот способ получил название горизонтальной компенсации. Он применяется также и в распределительных устройствах большого сопротивления.

Применяемые конструкции нижнего распределительного устройства фильтров можно разделить на две основные группы: с поддерживающими слоями и бесподстилочные устройства.

В распределительных устройствах с подстилочными слоями последние являются их составной частью и представляют собой ряд слоев зернистого материала

(обычно гравия или антрацита) различной крупности, располагаемых непосредственно на распределительном устройстве и отделяющих, таким образом, его от засыпаемой на них основной зернистой загрузки фильтра. Толщина каждого из поддерживающих слоев колеблется в пределах от 100 до 200 мм, а общая их высота — от 300 до 600 мм и выше в зависимости от конструкции распределительной системы. Опыт эксплуатации фильтров с поддерживающими слоями выявил их основной недостаток — возможность смещения и перемешивания слоев в результате резкого изменения по различным причинам расхода воды в отдельных местах поперечного сечения фильтра.

Бесподстилочные распределительные устройства, помимо своего основного назначения, должны надежно предотвращать проникновение частиц зернистой загрузки в трубопровод обработанной воды, для чего размеры проходных сечений в них предусматривают менее размеров зернистой загрузки. Бесподстилочные распределительные устройства могут состоять из равномерно расположенных по площади фильтра щелевых колпачков, труб или плит, причем колпачки могут сочетаться с трубами или плитами, выполненными в виде ложных днищ фильтров.

Помимо изображенной на рис. 4.3 конструкции, имеют некоторое применение в теплоэнергетике двухкамерные (и трехкамерные) механические фильтры, представляющие собой по существу два (или три) расположенных один над другим и параллельно работающих вертикальных однослойных механических фильтра, объединенных в одном корпусе. Такая конструкция позволяет рациональнее использовать объем фильтровального отделения водоподготовительных установок, поскольку ионообменные фильтры имеют большие габариты, чем однослойные механические фильтры.

Важнейшее значение для эффективной работы механических фильтров имеет состояние фильтрующего материала. Основными его показателями является зернистость и прочность зерен.

Для правильной характеристики зернистости фильтрующего материала определяют его гранулометрический состав ситовым анализом. С этой целью 100—200 г подсушенного материала просеивают последовательно через ряд калиброванных сит, начиная с наиболее крупного. Набор сит желательно иметь с разницей калибра смежных сит не более 0,25 мм. Остатки на ситах взвешивают и составляют таблицу, по

которой строят график, отмечая на оси абсцисс калибр сита, а на оси ординат — количество материала, прошедшего через данное сито, в процентах (по массе) от взятой для анализа пробы. Соединение полученных точек дает ломаную линию, характеризующую гранулометрический состав данного фильтрующего материала. По этой кривой определяют

Таблица 4.2

**Результаты ситового анализа фильтрующего материала**

| Калибр сита,<br>мм | Осталось на сите |      | Прошло через сито |      |
|--------------------|------------------|------|-------------------|------|
|                    | г                | %    | г                 | %    |
| 0,25               | 18               | 9,0  | 1                 | 0,5  |
| 0,41               | 12               | 6,0  | 19                | 9,5  |
| 0,56               | 71               | 35,5 | 29                | 14,5 |
| 0,68               | 60               | 30,0 | 129               | 64,5 |
| 0,80               | 18               | 9,0  | 159               | 79,5 |
| 0,94               | 11               | 5,5  | 174               | 87,0 |
| 1,01               | 6                | 3,0  | 187               | 93,5 |
| 1,28               | 2                | 1,0  | 198               | 99,0 |

10, 50 и 80%-ный калибр данного материала, т. е. калибр такого (теоретического) сита, через который проходит указанный процент материала. Далее находят средний диаметр зерен материала, соответствующий 50%-ному калибру, и коэффициент неоднородности материала, равный отношению 80%-ного калибра к 10%-ному. В табл. 4.2 приводятся для примера результаты ситового анализа фильтрующего материала.

На рис. 4.4 по данным табл. 4.2 построен график ситового анализа фильтрующего материала, по которому средний диаметр зерен, соответствующий 50%-ному калибру, равен 0,65 мм, а коэффициент неоднородности  $k_n = 0,82/0,42 = 1,95$ .

При неудовлетворительном подборе гранулометрической характеристики загрузки механического фильтра возможно получение в верхнем слое чрезмерно мелких фракций материала, что может вызвать образование плотной грязевой пленки и быстрое нарастание сопротивления слоя, сокращая длительность рабочего периода фильтра. Наличие чрезмерного количества крупных зерен в нижних слоях может привести к преждевременному проскоку в фильтрат частиц взвеси, не задержанных вышележащими слоями.

На основании опыта эксплуатации промышленных фильтров водоподготовительных установок электростанций мож-

но рекомендовать средний диаметр зерен фильтрующего материала в пределах 0,6—0,8 мм; массовое количество пылевидных частиц не более 1%; коэффициент неоднородности не более 2.

Осуществить достаточно точный подбор фильтрующего материала является обычно затруднительным. Поэтому пос-

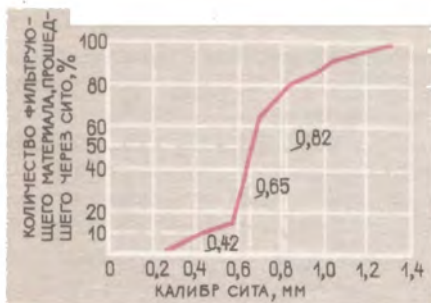


Рис. 4-4. График ситового анализа фильтрующего материала.

ле того, как выбран приблизительно подходящий гранулометрический состав фильтрующего материала, целесообразно осуществлять окончательную подготовку его к работе в самом фильтре перед пуском в эксплуатацию водоподготовительной установки или после текущего и капитального ремонтов фильтра. Для этого загруженный в фильтр материал отмывают снизу вверх через открытый верхний боковой лаз, удаляя промывную воду деревянным лотком с отводом ее в ближайший дренажный канал.

Интенсивность промывки должна несколько превышать расчетную, для того чтобы достаточно хорошо отмыть материал от первичных загрязнений и удалить чрезмерно мелкие зерна. Промывка должна вестись до получения прозрачной воды и с периодической досыпкой свежего материала для получения заданной высоты загрузки.

Кроме гранулометрической характеристики фильтрующего материала, важными показателями его качества являются механическая и химическая прочность. Под механической прочностью следует понимать сопротивление фильтрующего материала износу, происходящему вследствие трения зерен друг о друга при промывке, а также расщипывание зерен при колебаниях температуры воды. О прочности судят преимущественно по данным эксплуатации промышленных фильтров, определяя за некоторые промежутки времени (3—6 мес и более) снижение высоты слоя

загрузки фильтра и выражая потерю материала годовым износом в процентах от первоначальной массы загрузки. Для применяемых на электростанциях фильтрующих материалов эта величина колеблется в пределах 2—5% при условии нормальной эксплуатации, т. е. когда отсутствует вынос рабочих фракций фильтрующего материала вследствие недопустимо большой интенсивности промывки.

В. А. Клячко (институт ВОДГЕО) предложил определять механическую прочность следующим образом: 100 г фильтрующего материала с размером зерен 0,5—1,0 мм помещают в банку с 150 мл воды и встряхивают в течение 24 ч на шуттель-машине. После этого материал высушивают и просеивают через сита с отверстиями 0,5 и 0,25 мм. Процент частиц, прошедших через сито с отверстиями 0,25 мм, характеризует истираемость материала. Процент частиц, прошедших через сито с отверстиями 0,5 мм и оставшихся на сите с отверстиями 0,25 мм, характеризует измельчаемость материала. Удовлетворительными показателями считают процент истираемости меньше 0,5 и процент измельчаемости меньше 4.

Под химической прочностью фильтрующего материала понимают его стойкость к воздействию на него фильтруемой воды, которая может частично растворять отдельные составляющие зерен или химически взаимодействовать с ними, в результате чего может произойти ухудшение качества воды. Для определения химической прочности фильтрующих материалов пробы их подвергают в лабораторных условиях воздействию воды различного состава (нейтральной, щелочной, кислой) при заданной температуре и на основе химического анализа воды до и после опыта определяют происшедшие изменения в составе растворенных в ней веществ.

Для определения химической стойкости по методике ВОДГЕО нужно взять три навески по 10 г фильтрующего материала, отмытого и высушенного при 60°C, поместить их в три колбы с плотными пробками, налить в каждую колбу по 500 мл дистиллята, в одну колбу добавить 250 мг хлористого натрия (нейтральная среда), в другую — 100 мг концентрированной соляной кислоты (кислая среда), в третью — 100 мг едкого натра (щелочная среда). Содержимое колб взбалтывать через каждые 4 ч. После 24 ч контакта со средой содержимое колб отфильтровать и в фильтрате определить сухой остаток, окисляемость и концентрацию

кремниевой кислоты. Если окажется, что прирост сухого остатка меньше 20 мг/л, прирост окисляемости и концентрации кремниевой кислоты меньше 10 мг/л, то химическая стойкость материала считается удовлетворительной.

Наиболее распространенными фильтрующими материалами на электростанциях и промышленных предприятиях являются кварцевый песок (речной или получаемый путем дробления кварца), плотность  $2,6 \text{ т/м}^3$  и дробленый антрацит (плотность  $1,6 \text{ т/м}^3$ , насыпная масса  $0,8 \text{ т/м}^3$ ). Механическая прочность кварца выше, чем антрацита. Однако по химической прочности, особенно при высокой температуре и в щелочной среде, кварц уступает антрациту, повышая содержание в фильтрате кремниевой кислоты. Поэтому на водоподготовительных установках электростанций высокого и сверхвысокого давлений, где необходимо стремиться к максимальному снижению концентрации кремниевой кислоты в питательной воде, используют преимущественно дробленый антрацит. Кроме того, антрацит, имеющий плотность в 2 раза меньше, чем у кварцевого песка, позволяет осуществлять промывку фильтра с меньшей интенсивностью, и, следовательно, снижать расход воды на собственные нужды водоподготовительной установки.

Перемещаясь сквозь поры фильтрующего материала, отдельные струйки обрабатываемой воды проходят различные зигзагообразные пути через лабиринты пористой среды. При этом вода преодолевает сопротивление, возникающее в результате трения воды о поверхность зерен фильтрующего материала и характеризующееся потерей напора. Эта величина измеряется обычно метрами или миллиметрами водяного столба и обозначается соответственно м вод. ст. и мм вод. ст. Поэтому поступающая на фильтрующий материал вода должна иметь давление, превышающее потерю напора в фильтре.

Потеря напора воды в механическом фильтре является важным показателем его работы. На потерю напора влияют следующие факторы: 1) гранулометрическая характеристика фильтрующего материала; 2) высота слоя фильтрующего материала; 3) скорость фильтрования; 4) степень засорения фильтрующего материала. Из перечисленных четырех факторов первые три являются для данного механического фильтра заданными и более или менее постоянными. Обусловленная этими факторами потеря напора воды в фильтре также будет определенной и постоянной. Что же касается

степени засорения фильтрующего материала (четвертого фактора), то она непрерывно возрастает по мере работы фильтра и соответственно вызывает рост потери напора воды в фильтре. Таким образом, потеря напора воды в механическом фильтре складывается из двух частей: 1) постоянной, определяемой фильтрующей средой и скоростью фильтрования; она называется начальной потерей напора, т. е. соответствует чистому фильтрующему материалу; 2) переменной, определяемой характером и концентрацией грубодисперсных примесей в поступающей на фильтр воде.

Когда потеря напора воды в механическом фильтре достигает максимально допустимого в данных условиях значения или когда снижается прозрачность выходящей из фильтра воды, фильтрование воды прекращают и приступают к удалению задержанных фильтрующим материалом примесей. Для этого служит операция промывки фильтра, которую осуществляют водой, пропуская ее снизу вверх. При этом фильтрующий материал приходит во взвешенное состояние, и вследствие взаимного трения отдельных зерен друг о друга и омывания их водой последняя выносит из фильтра задержанную взвесь, после чего фильтр может быть вновь включен в работу.

Продолжительность рабочего цикла фильтра в конечном итоге будет тем больше, чем больше при прочих равных условиях он способен задерживать взвешенных веществ. Эту способность называют грязеемкостью фильтра и выражают количеством задержанных в течение рабочего цикла фильтра взвешенных веществ в килограммах, отнесенных к одному кубическому метру загруженного фильтрующего материала ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) или к одному квадратному метру площади фильтрования, т. е. площади поперечного сечения фильтра ( $\text{кг}/\text{м}^2$ ).

При взрыхляющей промывке фильтрующего материала происходит гидравлическая сортировка его зерен, в результате которой в слое диаметр зерен материала уменьшается в направлении от низа к верху загрузки фильтра. При фильтровании мутной воды в направлении сверху вниз последняя встречает на своем пути прежде всего самые мелкие зерна материала, образующие наименее пористую часть загрузки фильтра. Значительная часть содержащихся в поступающей на фильтр воде относительно крупных взвешенных частиц задерживается на поверхности этого тонкого слоя мелочи,



образуя слой осадка с более мелкими порами, чем у находящегося под ним фильтрующего материала, что придает ему способность задерживать относительно мелко раздробленные взвешенные вещества. Еще более интенсивно и быстро происходит образование грязевой пленки на поверхности фильтрующего материала при предварительном вводе в обрабатываемую воду коагулятора. После образования такой пленки основная масса присутствующей в обрабатываемой воде взвеси задерживается преимущественно ею и лишь незначительная часть проникает в толщу фильтрующего материала. Поэтому эта пленка получила название фильтрующей пленки, а организованный таким образом процесс осветления воды назван пленочным фильтрованием.

В отличие от пленочного фильтрования в некоторых фильтрах специальной конструкции осуществляют так называемое адгезионное фильтрование, при котором взвешенные вещества задерживаются поверхностью зерен всего фильтрующего материала. Замена пленочного фильтрования адгезионным не сложно решается в так называемых двухслойных фильтрах. Для этого у однопоточного механического фильтра, загруженного кварцевым песком, удаляют верхний слой (200—300 мм) наиболее мелкого песка, оставляя нижний слой загрузки с размером зерен 0,65—0,75 мм. На него загружают слой дробленого антрацита диаметром зерен 1,0—1,25 мм. В результате на крупных зернах фильтрующая пленка не образуется, а содержащиеся в поступающей воде взвешенные вещества проникают в поры слоя дробленого антрацита и отлагаются на поверхности его зерен. Взвешенные вещества, прошедшие через слой антрацита, задерживаются в лежащем ниже слое кварцевого песка. При взрыхляющей промывке фильтра слои песка и антрацита сохраняют свое расположение благодаря тому, что антрацит имеет вдвое меньшую плотность, чем песок. Такие фильтры могут иметь применение в тех случаях, когда допустимо использование кварцевого песка в качестве фильтрующего материала.

На основе опыта эксплуатации промышленных фильтров рекомендуют осуществлять промывку со следующей интенсивностью: при загрузке фильтров кварцевым песком с размером зерен 0,5—1,0 мм —  $10 \text{ л}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$ , или  $10 \cdot 3,6 = 36 \text{ м}/\text{ч}$ ; при загрузке дробленным антрацитом —  $6 \text{ л}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$ , или  $6 \cdot 3,6 = 22 \text{ м}/\text{ч}$ .

Следует иметь в виду, что эти рекомендации являются приближенными и могут на практике отклоняться в ту и другую сторону. При определении необходимой интенсивности промывки для конкретной водоподготовительной установки необходимо стремиться к тому, чтобы, во-первых, обеспечивалось возможно более полное удаление задержанных фильтром взвешенных веществ и, во-вторых, начальная потеря напора воды в загрузке после окончания промывки не претерпевала значительных изменений по сравнению с предыдущим циклом фильтра.

На промывку однослойных механических фильтров обычно затрачивается 5—6 мин. За этот период при достаточной интенсивности промывки удаляется основное количество задержанной фильтром взвеси. Некоторая незначительная часть взвешенных веществ все же остается на поверхности зерен фильтрующего материала. Происходит это вследствие явлений сорбции, когда мельчайшие частицы взвеси прочно прикрепляются к поверхности зерен, а также вследствие пористости самих зерен, затрудняющей вымывание задержанной взвеси. Увеличение длительности промывки обычно малоэффективно, кроме того, расход воды на промывку повышается.

В настоящее время разработан способ высококачественной очистки фильтрующего материала от трудноудаляемых загрязнений с помощью ультразвука. Такая очистка проводится при гидрорегрузке механического фильтра. Фильтрующий материал должен пересекать ультразвуковое поле определенной частоты и интенсивности. Возникающая вибрация частиц фильтрующего материала в этом поле приводит к освобождению их от налипших осадков; эти последние уносятся потоком промывной воды.

Ультразвуковая обработка применима не только к фильтрующему материалу механических фильтров. Этим способом можно очищать и некоторые ионообменные материалы. Продолжительность пребывания частиц в ультразвуковом поле (обычно несколько секунд), его интенсивность и частота подбираются таким образом, чтобы при хорошей очистке частиц их повреждение было минимальным.

## УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

## 5.1. ЗНАЧЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Жесткостью воды называют сумму концентраций растворенных в ней соединений кальция и магния. Выражают жесткость в эквивалентах (миллиграмм-эквивалент или микрограмм-эквивалентах в литре). Ранее полагали, что только этими соединениями обусловлена способность воды образовывать накипь при нагревании или испарении. Такое мнение основывалось на том факте, что применение природной необработанной воды для питания паровых котлов приводило к образованию накипи, на 90—95 % состоящей из соединений кальция и магния. Примеси окислов железа, иногда меди, цинка и других веществ считали случайными и ошибочно за ними не признавали самостоятельной способности к накипеобразованию.

Таким образом, первоочередной задачей считалось умягчение воды, т. е. удаление из нее кальция и магния. Было замечено, что нагревание природной воды до кипения и поддержание этого кипения в течение некоторого времени заметно снижает жесткость воды из-за частичного выпадения кальция и магния в виде углекислых солей. Для магния был установлен более сложный состав осадка. Остающаяся после кипячения жесткость уже не выделялась в осадок, эту жесткость стали называть постоянной, а разность между общей жесткостью и постоянной получила название устранимой жесткости или временной.

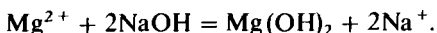
Первым способом умягчения природных вод и являлось их нагревание и кипячение.

## 5.2. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

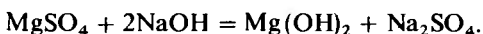
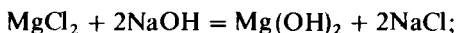
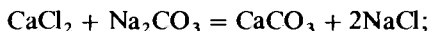
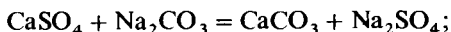
Ионы кальция и магния образуют ряд малорастворимых соединений. Для кальция соединениями является карбонат, фосфат, оксалат (щавелевокислый кальций) и др. Малорастворимые соединения магния — фосфат, гидроокись, основной карбонат и т. д.

Следовательно, если в воду, содержащую растворимые соли кальция, добавить, например, соду — вещество, образующее в воде ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , то произойдет реакция образова-

ния осадка малорастворимого углекислого кальция и жесткость воды снизится:  $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{Na}^+$ . Точно так же можно осадить магний в виде, например, гидроокиси, добавляя в воду едкий натр,



Все способы умягчения воды, которые сопровождались образованием осадков, получили название методов осаждения. В качестве реагентов-осадителей предлагались сода и едкий натр, сода и гидроокись кальция, фосфат натрия, щавелевокислый натрий и едкий натр и др. Практическое применение получили только сода и известь, т. е.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , реже сода и едкий натр. Часто реакции, протекающие при обработке воды этими реагентами, представляют в виде многих химических уравнений:



Однако очевидно, что все эти процессы сводятся в сущности к соединению ионов кальция и ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в малорастворимый карбонат и к соединению ионов магния с гидроксильными ионами в малорастворимый  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Анионы же, которые присутствуют в воде наряду с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , равно как и ионы натрия вводимых реагентов — соды и едкого натра, остаются в растворе.

Следовательно, глубина умягчения воды этими методами зависит от растворимости образующихся соединений, т. е.  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , и степени приближения воды к состоянию равновесия, т. е. быстротой выделения (кристаллизации) этих соединений.

Для малорастворимых электролитов их растворимость определяется произведением растворимости, т. е. для  $\text{CaCO}_3$  величиной

$$PP_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

и для гидроокиси магния величиной

$$PP_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

Из этих формул видно, что остаточная жесткость воды может быть понижена увеличением дозировки осадителей. При каждой определенной концентрации ионов-осадителей

достигается некоторая предельная остаточная жесткость. Быстрота приближения к этому предельному (равновесному) состоянию зависит от многих факторов. Основными являются: температура, ускоряющая кристаллизацию; начальное пересыщение, т. е. жесткость умягчаемой воды; присутствие в воде замедлителей кристаллизационного процесса.

Чем выше начальное пересыщение, тем быстрее идет процесс кристаллизации и тем за более короткий срок вода приближается к равновесному состоянию. Замедляют кристаллизацию многие органические вещества, затем орто- и метафосфаты, кремнекислота и другие соединения.

Сильное влияние на скорость кристаллизации, а значит, и на полноту умягчения, оказывает интенсивность перемешивания, способствующая повышению контакта раствора, из которого происходит выделение (кристаллизация) вещества, с твердыми поверхностями уже образовавшихся частиц.

В аппаратах для обработки воды методами осаждения с целью повышения и интенсификации контакта создают особую зону, в которой частички осадка находятся во взвешенном состоянии. Это достигается при определенной скорости подъемного движения воды, компенсирующей стремление шлама оседать под действием силы тяжести. Взвешенные в потоке воды частицы шлама в результате кристаллизации постепенно укрупняются, а достигшие определенного размера выводятся из зоны шламowego фильтра и удаляются в продувку.

Другим способом интенсификации кристаллизационного процесса является применение интенсивного перемешивания воды с реагентами.

Однако при всех самых оптимальных условиях жесткость воды путем известково-содового умягчения не удастся понизить глубже, чем до 0,15—0,20 мг-экв/л. Так как для современной энергетики необходимо гораздо более глубокое умягчение, то известково-содовый способ не применяется в настоящее время для подготовки питательной воды. Не исключено, что этот способ возродится для обработки некоторых сточных вод, получающихся при эксплуатации ТЭС. Так, перед электродиализной переработкой солевых стоков от обессоливающих установок может потребоваться удаление из этих стоков кальция и магния. Возможно, что для этой цели придется воспользоваться известково-содовым способом.

### 5.3. АППАРАТЫ ДЛЯ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ МЕТОДАМИ ОСАЖДЕНИЯ

Основным аппаратом для умягчения воды известково-содовым способом является осветлитель, аналогичный изображенному на рис. 4.2.

Поступающая на обработку вода проходит через воздухоотделитель, смешивается с реагентами, т. е. с известью и содой. Известь ранее подавалась в виде известкового раствора, получающегося в особом аппарате — сатураторе. Однако для водоочисток большой производительности размеры сатураторов приближались к размерам осветлителей, и чтобы сэкономить место, известь стали дозировать в виде суспензии в насыщенном растворе этого вещества — известкового молока. Когда применяют известь с высоким содержанием активного вещества, т. е.  $\text{CaO}$ , приготовление известкового молока, а равно и пропорциональное дозирование его, решается просто. Отечественные водоочистки, как правило, снабжаются известью с содержанием активного  $\text{CaO}$  не более 40%, а часто и гораздо ниже. В такой извести содержится минимум 60% недопала, песка и прочего «лишнего» материала, обычно в виде более или менее крупных кусков. Этот материал приходится отделять от активной окиси кальция, используя следующую схему подготовки (рис. 5.1). Поступающий (желательно в крытых вагонах) «реагент» разгрузочным устройством сгружается через приемный бункер в дробилку, где происходит дробление кусков до состояния «крупки». Затем дробленный реагент ковшовым транспортером подается в бункер молотой извести, из которого порциями поступает в гасильный аппарат. Далее в отделителе происходит отделение известкового молока от недопала и прочего мусора, молоко направляется в расходную мешалку, а примеси и недопал собираются в специальную емкость (на рис. 5.1 не показано) и вывозятся транспортом или эвакуируются гидравлическим способом. Известковое молоко из расходной мешалки поступает на дозировочные устройства. На тех предприятиях, где нет возможности соорудить шламоотвал для недопала, например на ТЭС, расположенных в крупных населенных пунктах, где затруднительно или невозможно найти свободные площади для выбрасывания шлама, его вывозят железнодорожным или автомобильным транспортом. Образующееся при гашении известковое молоко дозируют в обрабатываемую воду.

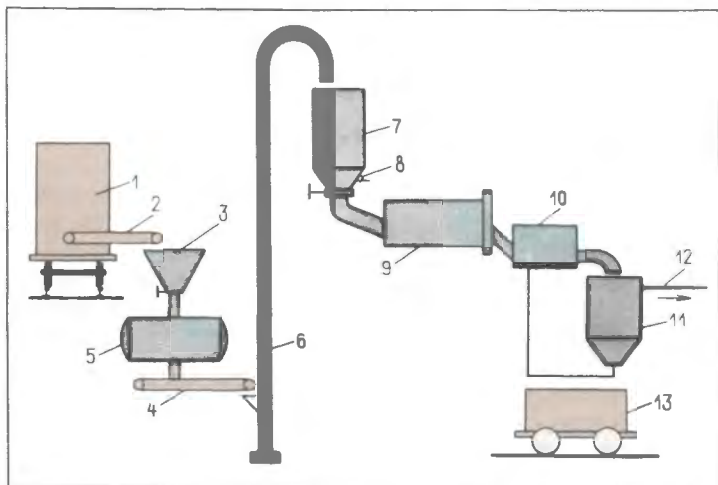


Рис. 5-1. Подготовка извести на водоочистках ТЭС.

1 — крытый железнодорожный вагон; 2 — разгрузочное устройство; 3 — приемный бункер; 4 — конвейер; 5 — дробилка кусков извести и недопала; 6 — ковшовый элеватор; 7 — бункер молотой извести; 8 — вибратор; 9 — гаситель извести; 10 — отделитель от известкового молока посторонних примесей; 11 — расходная мешалка известкового молока; 12 — известковое молоко на дозирующие устройства; 13 — вывоз недопала и прочих примесей.

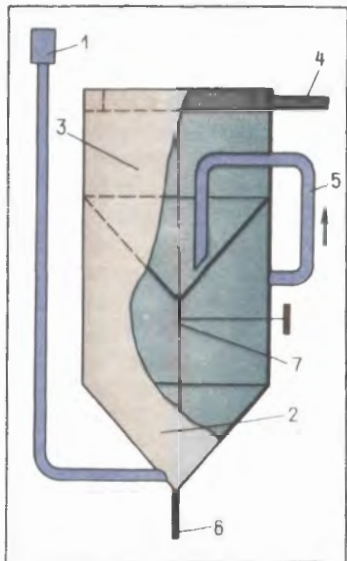
Надо полагать, что если ориентироваться и далее на известь столь низкого качества, то обратный переход к сатураторам для приготовления известкового раствора (не молока!) был бы вполне оправданным.

Схема устройства сатуратора показана на рис. 5.2. Этот аппарат представляет собой двухкамерный вертикально расположенный цилиндрический сосуд. В верхний конус загружается известь, которая затем переводится в нижний конус. Отделяемая для получения известкового раствора часть воды (в зависимости от состава обрабатываемой воды от 10 до 20%) направляется в нижний конус, где она выщелачивает последние остатки активного  $\text{CaO}$  из загруженного в этот конус материала. Затем получившийся слабый известковый раствор попадает в верхний конус, где происходит окончательное насыщение воды известью. Полученный известковый раствор практически постоянной концентрации смешивается с остальным количеством обрабатываемой воды. Как только концентрация известкового раствора начинает снижаться, сатуратор останавливают для перегрузки.

Рис. 5-2. Схема устройства двух-камерного сатуратора.

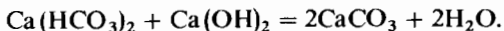
1—водораспределитель; 2, 3—нижняя и верхняя камеры; 4—к осветлителю; 5—перепускная труба; 6—выпуск нерастворившихся примесей; 7—перепускной клапан.

Шлам из нижнего конуса спускают, в нижний конус из верхнего переводят частично «сработанную» известь, а в верхний загружают свежую ее порцию. Недостатком сатурационного способа является прерывность эксплуатации, большие размеры аппарата, но недостатки применяемого способа получения известкового молока также велики и очевидны<sup>1</sup>. Оптимальным решением этой проблемы



был бы переход на применение высокопроцентной извести. Тогда полностью отпала бы необходимость в сложном и трудоемком приготовлении известкового молока и в отношении удаления недопала. К сожалению, вопрос перевода водоочисток ТЭС на известь надлежащего качества до сих пор не решен. На ряде ТЭС были даже предложения решить эту проблему, организовав обжиг того же шлама, который образуется при известковании воды или при ее известковосодовом умягчении. Так как при этих процессах большая часть содержащегося в воде кальция оседает в виде карбоната, то при обжиге шлама можно получить больше извести, чем ее требуется для водообработки.

Действительно, если на обработку поступает вода, содержащая, например, 5 мг-экв/л бикарбоната кальция, то при известковании такой воды в осадке будет уже 10 мг-экв  $\text{CaCO}_3$  от каждого литра



Это количество после обжига даст 10 мг-экв извести. Поскольку, однако, обрабатываемая вода, кроме  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,

<sup>1</sup> В настоящее время применение сатураторов ограничивается установками производительностью 50 т/ч и ниже.

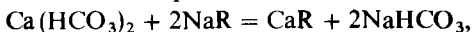


содержит соли магния, осаждающиеся в виде гидроокиси или основного карбоната  $Mg(OH)_2$  или  $[Mg(OH)_2CO_3]$ , а также кремнекислоту, окислы алюминия и железа и другие примеси, то состав обожженного шлама не будет являться чистой окисью кальция. Можно показать, что в зависимости от состава обрабатываемой воды и режима водообработки обожженный шлам будет иметь различный состав, но при всех условиях количество образующейся извести будет больше необходимого. Действительно, весь содержащийся в умягченной воде кальций будет при известково-содовом умягчении осаждаться в виде карбоната, равно как и дозируемая известь. При обжиге весь  $CaCO_3$  превратится в  $CaO$ , т. е. образующееся количество  $CaO$  будет больше потребного его количества на значение кальциевой жесткости воды. При высокой температуре прокаливания часть  $CaO$  может связаться с  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и даже  $Fe_2O_3$ , образуя сложные соединения, уже не реагирующие впоследствии как активная окись кальция.

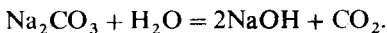
#### 5.4. ИЗВЕСТКОВАНИЕ ВОДЫ

Во многих случаях при очистке воды от грубодисперсных и коллоидных примесей эффективно соединение стадии коагуляции с известкованием. В качестве коагулятора в таких установках применяют соли железа. Известкование способствует более полному освобождению воды также и от кремнекислоты, особенно при добавлении, кроме извести, еще и магнезита.

Обработка воды известью ранее преследовала цель устранения повышенной щелочности воды, которая при последующем умягчении натрий-катионированием не снижается. Действительно, двууглекислые соли кальция и магния при N-катионировании создают эквивалентную концентрацию двууглекислого натрия



где R — неизменившаяся основа ионита. Последний при высоких температурах котловой воды разлагается, являясь источником едкого натра



Известь осаждает бикарбонаты, превращая их в малорастворимый углекислый кальций.

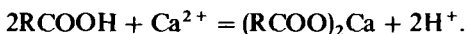
## 5.5. УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ КАТИОНИРОВАНИЕМ

**Иониты.** В природе широко распространены вещества, которые хотя и очень мало растворимы в воде, но в то же время способны к реакциям ионного обмена.

Эта способность обусловлена присутствием в составе ионитов так называемых ионообменных или функциональных групп. Для примера рассмотрим обычный каменный уголь. Он представляет собой не углерод, а смесь сложных органических соединений, состоящих из углерода С, водорода Н, кислорода О, серы S, азота N и многих других элементов. Каменный уголь в воде практически нерастворим, но при контакте с кислородом, растворенным в воде, происходит медленное окисление, приводящее к образованию различных окисленных групп. На поверхности угля образуются гидроксильные или карбоксильные группы, прочно связанные с основой угля. Если условно обозначить эту неизменившуюся основу буквой R, то структуру такого материала можно описать формулой ROH или RCOOH в зависимости от того, какая окисленная группа гидроксила OH или карбоксила COOH образовалась на его поверхности при окислении. Эти группы способны к диссоциации, т. е. в водной среде происходят процессы:

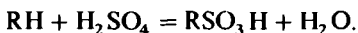


Если в воде присутствуют катионы, например, кальция, то становятся возможными процессы катионного обмена:



При этом ионы кальция фиксируются на угле, а в раствор поступает эквивалентное количество ионов водорода. Обмен может совершаться и на другие ионы, например ионы натрия, железа, меди и т. д.

Количество ионообменных групп у природных углей невелико, но его можно увеличить, обрабатывая каменный уголь серной кислотой. При этом наряду с некоторым окислением происходит и присоединение к углю сульфогрупп, т. е. происходит процесс сульфирования, который весьма схематично может быть выражен уравнением



Полученный материал — сульфоуголь кроме карбоксильных и гидроксильных групп обладает также ионообменной сульфогруппой  $\text{SO}_3\text{H}$ .

Все материалы, способные к обмену катионов, называются катионитами. Материалы, способные к обмену анионов, называются анионитами. Они имеют иные ионооб-

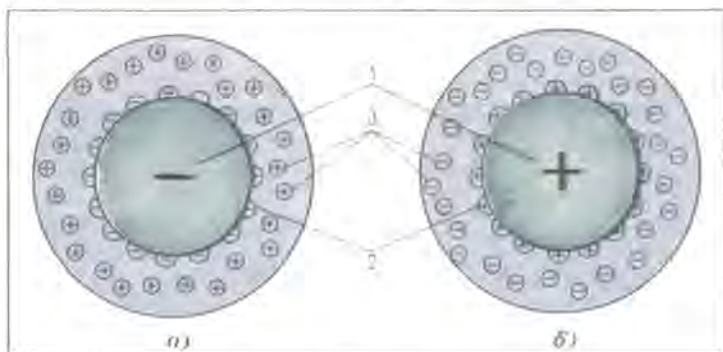


Рис. 5-3. Схема структуры зерен ионита.

*a* — катионит; *б* — анионит; 1 — твердый многоатомный каркас ионита; 2 — связанные с каркасом неподвижные ионы активных групп; 3 — ограниченно подвижные ионы активных групп, способные к обмену.

меньшие группы, обычно  $\text{NH}_2$  или  $\text{NH}$ , которые с водой образуют  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

На рис. 5.3 схематично изображена структура зерен ионитов. Практически нерастворимое в воде зерно окружено диссоциированными ионами — положительно заряженными для катионита (рис. 5.3,а) и отрицательно заряженными для анионита (рис. 5.3,б). В самом зерне ионита вследствие отделения ионов отрицательный заряд возникает для катионита и положительный для анионита.

Большинство применяемых в настоящее время ионообменных материалов относится к разряду синтетических смол. Молекулы их состоят из тысяч, а иногда и десятков тысяч связанных между собой атомов. Ионообменные материалы являются своеобразными твердыми электролитами. В зависимости от характера активных групп ионита его подвижные, способные к обмену ионы могут иметь положительный или отрицательный заряд. Когда положительным, подвижным катионом является ион водорода  $\text{H}^+$ , то такой катионит является по существу многовалентной кислотой,

так же как анионит с обменным гидроксильным ионом  $\text{OH}^-$  является многовалентным основанием.

Подвижность способных к обмену ионов ограничивается расстояниями, при которых не теряется взаимность их с неподвижными ионами противоположного заряда на поверхности ионита. Это ограниченное вокруг молекулы ионита пространство, в котором находятся подвижные и способные к обмену ионы, называют ионной атмосферой ионита.

Обменная емкость ионитов зависит от числа активных групп на поверхности зерен ионита. Поверхностью ионита является также поверхность углублений, пор, каналов и пр. Поэтому предпочтительнее иметь иониты с пористой структурой. Зернистость отечественных и зарубежных ионитов характеризуется фракциями в пределах от 0,3 до 1,5 мм при среднем диаметре зерен 0,5—0,7 мм и коэффициенте неоднородности около 2,0—2,5.

Обрабатываемая вода может вызывать некоторое растворение вещества ионита или переход его в коллоидное состояние (пептизация), что особенно заметно при нахождении ионитного фильтра в резерве. Как правило, иониты более устойчивы в кислотах, чем в щелочах, особенно повышенной концентрации. Необходимо учитывать особое значение химической прочности ионообменных материалов, поскольку это может привести к ухудшению качества обработанной воды. Особенно это опасно в «хвостовой» части водоподготовительной установки, после которой вода направляется в котлы. Помимо того, при недостаточной химической прочности какого-либо ионита в процессе последовательного фильтрования обрабатываемой воды через фильтры с различными ионитами может происходить загрязнение других ионитов продуктами распада предыдущего по ходу воды материала.

Обменная емкость ионитов определяется или количеством ионов, поглощенных единицей массы материала, и тогда называется массовой обменной емкостью, или количеством ионов, поглощенных единицей объема материала, и тогда называется объемной обменной емкостью. В энергетике принято пользоваться объемной обменной емкостью, которую выражают количеством ионов в грамм-эквивалентах, поглощенных  $1 \text{ м}^3$  материала (г-экв/ $\text{м}^3$ ), или в миллиграмм-эквивалентах, поглощенных  $1 \text{ л}$  материала (мг-экв/ $\text{л}$ ).

В настоящее время химическая промышленность выпускает различные марки ионообменных материалов, получив-

ших широкое применение не только в водоподготовке, но и в самых разнообразных отраслях техники. Характеристики основных марок катионитов и анионитов, применяемых в энергетике, приведены в приложении (гл. 13).

**Ионообменное фильтрование воды.** Для того чтобы иметь правильное представление о происходящих в ионитных фильтрах процессах, не прибегая к подробному рассмотрению различных теорий ионного обмена, достаточно учитывать общепризнанные и доказанные многочисленными опытами следующие основные положения: ионный обмен протекает в строго эквивалентных (стехиометрических) количествах между реагирующими веществами; является обратимым процессом; подчиняется закону действия масс.

На протекание процесса ионного обмена оказывают влияние многие факторы, наиболее существенными из которых являются валентность обмениваемых ионов, прочность связи с ионитом, гидролиз, гидратация и активность ионов, pH раствора.

Рассмотрим в самом общем и схематичном виде протекание рабочего цикла в ионитном фильтре. Проведем мысленно вертикальный разрез загруженного в фильтр ионообменного материала и выделим в нем элементарную струйку обрабатываемой воды, омывающую вертикальный ряд зерен ионита, причем для простоты наблюдения ограничимся десятью такими зернами. В действительности число зерен в ионитном фильтре огромно и расположены они далеко не строго вертикально одно над другим, так же как и путь элементарной струйки воды претерпевает различные отклонения от прямолинейного. Однако принятые условные допущения позволяют относительно правильно представить происходящие в фильтре процессы. Далее будем считать, что мы можем видеть элементарную струйку воды, зерна ионита и находящиеся в них ионы. Тогда, если на протяжении рабочего цикла фильтра будем делать через некоторые промежутки фотоснимки этой элементарной струйки, получим ряд последовательных кадров, которые позволят показать, какие изменения происходят в обрабатываемой воде и в зернах ионита во время работы фильтра. Схематическое изображение шести таких кадров представлено на рис. 5.4.

Нерастворимая многоатомная твердая часть каркаса ионита изображена на этом рисунке в виде заштрихованных кружков, а участвующие в обменном процессе ионы показаны в виде маленьких кружочков. При этом находящиеся

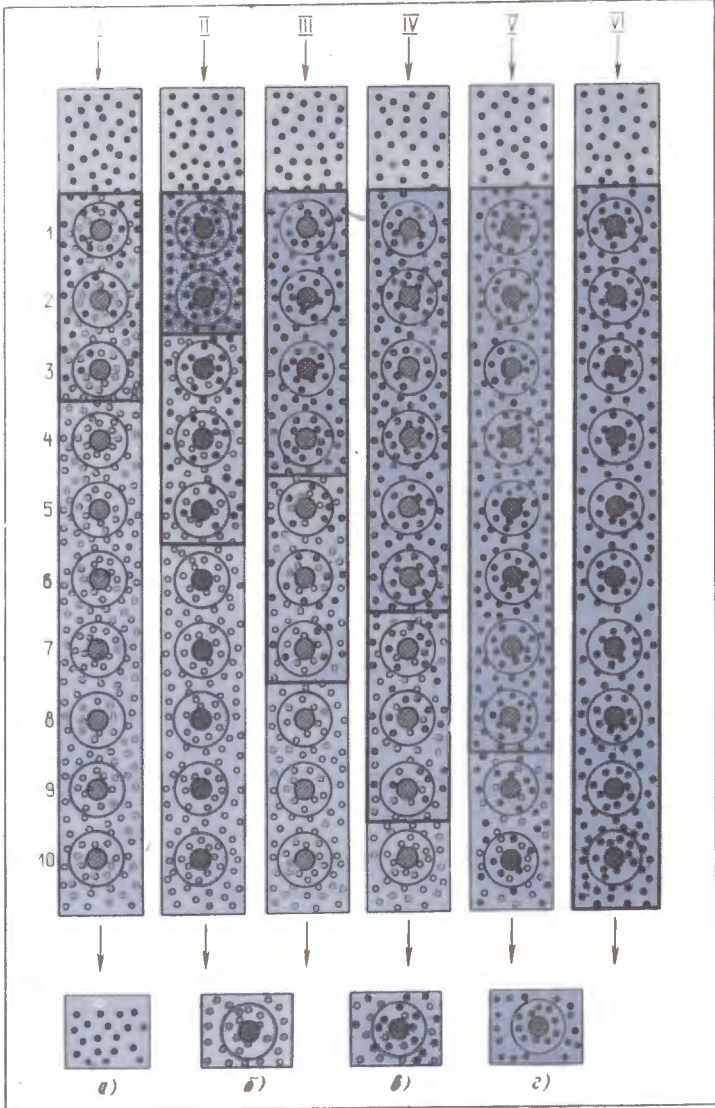


Рис. 5-4. Схема ионообменного фильтрования воды.

*a* — исходная вода с черными ионами; *b* — обмен между ионами воды и ионита; *в* — обмен черных ионов воды на белые ионы ионита преобладает над обратным обменом; *г* — обмен между черными ионами воды и ионита.

в обрабатываемой воде и подлежащие удалению из нее ионы обозначены черными кружочками, называемыми в дальнейшем условно «черными» ионами, а находящиеся в ионной атмосфере зерен ионита ограниченно подвижные ионы изображены белыми кружочками, называемыми в дальнейшем «белыми» ионами. Задача ионитного фильтра заключается в осуществлении ионного обмена, в результате которого черные ионы переходят в ионную атмосферу зерен ионита, а взамен их в обрабатываемую воду поступают из той же ионной атмосферы белые ионы.

Рассматривая процессы ионного обмена, следует напомнить о непрерывном и хаотическом движении огромного количества находящихся в обрабатываемой воде ионов, в результате которого создаются на поверхности зерен ионита разнообразные условия, способствующие протеканию обмена ионов в ту или другую сторону. При этом результирующее направление этого обмена будет определяться соотношением концентраций обмениваемых ионов в рассматриваемом ограниченном пространстве.

Начало рабочего цикла ионитного фильтра зафиксировано на кадре I (рис. 5.4). Здесь обмен черных ионов на белые протекает наиболее интенсивно при соприкосновении обрабатываемой воды с первым по ходу зерном ионита, когда вода содержит максимальное количество черных ионов. Далее у второго по ходу воды зерна этот обмен ослабевает, поскольку обтекающая его вода уже имеет некоторое количество белых ионов. У третьего зерна ионита обмен становится еще слабее, и, наконец, после третьего зерна вода уже не содержит черных ионов. Однако при прохождении воды мимо последующих молекул ионита обмен ионов не прекращается, но поскольку и вода, и ионит содержат только белые ионы, этот обмен остается для нас незаметным.

На кадре II, заснятом через некоторый промежуток времени работы фильтра, показано, что первый и второй ряды зерен ионита обменивали все находившиеся в их ионной атмосфере белые ионы на черные, и поэтому хотя ионный обмен с водой у них продолжает протекать, но он не приводит к каким-либо изменениям как этих зерен ионита, так и проходящей мимо них воды. Обмен черных ионов воды на белые ионы зерен ионита переместился ниже и происходит теперь у 3-го, 4-го и 5-го зерен.

Таким образом, на этом кадре различаются следующие три зоны состояния ионообменного материала:

первая зона — зерна ионита 1 и 2. Ее называют зоной истощенного ионита, поскольку все находящиеся в ней белые ионы использованы для обмена на черные ионы, и, следовательно, ионный обмен продолжается между черными ионами без изменения ионного состава как ионита, так и проходящей мимо него воды;

вторая зона — зерна ионита 3—5. Ее обычно называют работающей зоной. Здесь обрабатываемая вода начинает и заканчивает полезный для нас обмен черных ионов на белые. Поэтому правильнее называть эту зону зоной полезного обмена, так как в действительности ионный обмен происходит на всем пути прохождения воды через ионит, однако в этой зоне частота обмена черных ионов воды на белые ионы ионита преобладает над частотой обратного обмена белых ионов воды на черные ионы ионита;

третья зона — зерна ионита 6—10. Ее называют зоной неработающего ионита или свежего ионита. Проходящая через этот слой ионита обрабатываемая вода содержит практически только белые ионы и поэтому не изменяет ни своего состава, ни состава ионита, хотя ионный обмен между ними продолжает протекать.

По мере работы ионитного фильтра (кадры III—V) зона истощенного ионита возрастает, работающая зона опускается, а зона свежего ионита уменьшается. Как можно видеть на кадре V, работающая зона ионита уже частично вышла за нижнюю границу загрузки фильтра, и поэтому в выходящей из фильтра обработанной воде появляется и начинает возрастать концентрация черных ионов. Здесь полезная работа ионитного фильтра заканчивается и на следующем кадре VI зона истощения распространяется на все зерна ионита от первого до десятого, а выходящая из фильтра вода содержит практически только черные ионы, т. е. остается по качеству такой же, как и поступающая на фильтр вода.

Регенерация истощенного ионита сводится к замене черных ионов в его зернах на белые. Это достигается путем пропускания через истощенный ионит раствора электролита, содержащего белые ионы, при этом их количество должно превышать стехиометрические соотношения обмениваемых ионов для того, чтобы реакция обмена пошла в нужном направлении.

Рассмотренный рабочий цикл ионообменного фильтра для простоты изложения представлен, так сказать, в идеальном виде и для объяснения сущности процесса ионного об-



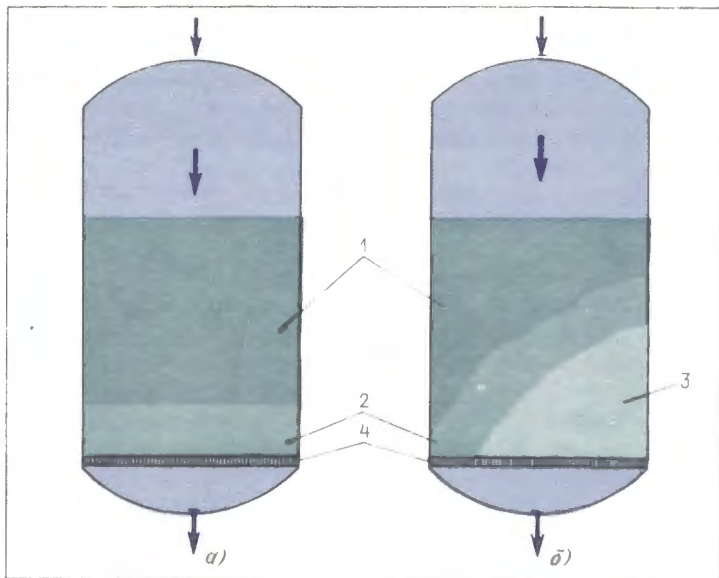


Рис. 5-5. Схема окончания рабочего цикла ионообменного фильтра. *a*, *б* — соответственно равномерное и неравномерное распределение потока обрабатываемой воды по площади фильтрования; 1—3 — зоны соответственно истощенного ионита, полезного обмена, свежего ионита; 4 — распределительное устройство.

мена. Но одна струйка обрабатываемой воды не может дать представления о гидравлике всего потока воды, проходящей через ионообменный материал. Между тем в промышленных фильтрах могут возникать всякого рода неравномерности в прохождении потока обрабатываемой воды через загруженный ионит, оказывающие существенное влияние на характеристику их рабочего цикла. Для иллюстрации на рис. 5.5 представлены два варианта работы промышленного фильтра в момент окончания его рабочего цикла.

Первый вариант (рис. 5.5,*a*) дает картину весьма равномерного прохождения воды через ионит, когда все многочисленные струйки обрабатываемой воды проходят примерно одинаковый путь и с одинаковой скоростью, благодаря чему рассмотренные выше зоны ионита имеют границы, разделяющие загрузку фильтра по горизонтальным плоскостям.

Однако, как показывает опыт работы промышленных фильтров, граница работающей зоны ионита принимает час-

то различные очертания, отклоняясь в ту или другую сторону от горизонтальной плоскости сечения фильтра. Одно из таких резких отклонений показано на рис. 5.5,б. Вследствие различного сопротивления ионита проходу воды и неудовлетворительной работы распределительных устройств фильтра в нем получился гидравлический перекося, в результате которого расход воды в левой части загрузки превысил расход в ее правой части. Такой перекося вызвал ускоренное истощение ионита в левой части фильтра, где нижняя граница работающей зоны уже достигла нижнего распределительного устройства и вызвала ухудшение качества обработанной фильтром воды, в то время как правая часть загруженного ионита остается еще в значительной мере не использованной.

Существование гидравлического перекося у промышленных ионитных фильтров подтверждается применяемым иногда способом продления рабочего цикла путем кратковременной подачи в такой фильтр обработанной воды снизу вверх.

Происходящее при этом взрыхление и перемешивание всех зон ионообменного материала позволяет затем получить некоторое количество обработанной воды нормально-го качества.

Рабочую обменную емкость ионитного фильтра определяют умножением рабочей обменной емкости загруженного в него ионита на объем загрузки фильтра. Например, если имеется ионитный фильтр диаметром 3 м (площадь фильтрования  $7,1 \text{ м}^2$ ) и высотой слоя ионита 2,5 м с рабочей обменной емкостью  $360 \text{ г-экв/м}^3$ , то объем загрузки равен  $7,1 \cdot 2,5 = 17,8 \text{ м}^3$ , а рабочая обменная емкость такого фильтра будет равна  $17,8 \cdot 360 = 6400 \text{ г-экв}$ . Рабочая обменная емкость ионитного фильтра может быть также определена, если известны количество пропущенной через него за рабочий цикл обрабатываемой воды и концентрация в ней удаляемых ионов. Например, если ионитный фильтр умягчил в течение рабочего цикла  $375 \text{ м}^3$  воды с концентрацией ионов кальция и магния  $6 \text{ г-экв/м}^3$ , то обменная емкость такого фильтра будет равна  $375 \cdot 6 = 2250 \text{ г-экв}$ . Если эта обменная емкость относится к фильтру диаметром 1 м (площадь фильтрования  $0,8 \text{ м}^2$ ) и высота слоя ионита в нем равна 3 м, то объем загруженного ионита в этом фильтре будет равен  $3 \cdot 0,8 = 2,4 \text{ м}^3$ , а рабочая обменная емкость ионита  $2250 : 2,4 = 940 \text{ г-экв/м}^3$ .

Работу ионообменного фильтра можно проиллюстрировать графиком (рис. 5.6), на котором по горизонтали отмечают количество пропущенной через фильтр воды, а по вертикали — концентрацию удаляемых из нее ионов. Тогда рабочий цикл ионитного фильтра, определяемый остаточной концентрацией удаляемых ионов в обработанной воде, бу-

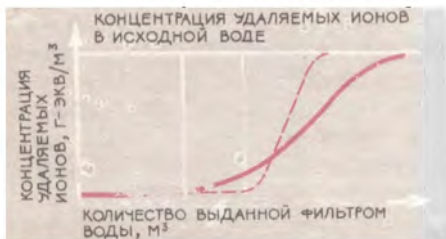


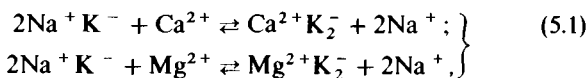
Рис. 5.6. График работы ионообмена фильтра.

дет обозначаться прямолинейным участком кривой, проходящим весьма близко от горизонтали, указывающей нулевую концентрацию удаляемых ионов. Далее, с момента, когда остаточная концентрация удаляемых ионов начнет заметно возрастать, т. е. когда нижняя граница работающей зоны ионита достигнет нижнего распределительного устройства фильтра, начинается подъем кривой с приближением к верхней горизонтали, указывающей концентрацию удаляемых ионов в исходной воде, поступающей на ионитный фильтр. На графике рис. 5.6 этот участок работы ионитного фильтра показан двумя кривыми: пунктирная линия изображает идеальную работу фильтра с равномерным распределением потоков обрабатываемой воды по его площади поперечного сечения, когда граница работающей зоны расположена горизонтально, как это показано на рис. 5.5,а; сплошная линия изображает фактическую работу фильтра, у которого по тем или иным причинам не обеспечивается достаточно равномерное распределение потоков воды по площади поперечного сечения фильтра и вследствие этого граница работающей зоны ионита имеет отклонения от горизонтали, как это, например, показано на рис. 5.5,б.

Снижение полезного использования загруженных в ионитные фильтры материалов, вызываемое неравномерным распределением (перекосом) воды по площади фильтрования, устраняется в настоящее время путем применения так называемой схемы двухступенчатого ионного обмена. Эта схема сводится к последовательному пропуску

обрабатываемой воды через два ионитных фильтра первой и второй ступени. При этом некоторое преждевременное, вызванное, например, гидравлическим перекосом, увеличение концентрации удаляемых ионов в воде, выходящей из фильтра первой ступени, не обуславливает необходимости отключать эти фильтры на регенерацию, так как оставшиеся ионы будут надежно поглощаться фильтром второй ступени. Относительно незначительная концентрация таких ионов в воде, поступающей на фильтр второй ступени, позволяет фильтровать через него воду с более высокой скоростью, чем через фильтр первой ступени, и поэтому один фильтр второй ступени обслуживает обычно несколько фильтров первой ступени. Двухступенчатое ионирование дает возможность более глубоко удалять ионы из обрабатываемой воды. Кроме того, при наличии второй ступени ионирования создается своего рода барьер, препятствующий при различного рода отклонениях работы фильтров первой ступени проскоку удаляемых ионов в обработанную воду. Поэтому фильтры второй ступени часто называют барьерными.

**Натрий-катионирование воды.** В общем виде процесс натрий-катионирования воды можно представить в виде следующих уравнений:



где черными ионами являются накипеобразующие ионы кальция и магния, а белыми — ионы натрия, образующие в обработанной воде хорошо растворимые соединения. При этом буквой К обозначена твердая нерастворимая в воде часть молекулы катионита, имеющая отрицательный заряд и являющаяся в данных условиях анионом (рис. 5.3, а). Условно этот анион принято считать одновалентным.

Как показывают уравнения (5.1), каждый двухвалентный ион кальция и магния заменяется двумя одновалентными ионами натрия, т. е. обмен происходит в эквивалентных количествах. В левой части этих уравнений молекулы ионита имеют в окружающей их ионной атмосфере катионы натрия, т. е. катионит находится в натриевой форме. Его называют натрий-катионитом (Na-катионитом). Соответственно ионит в правой части находится в кальциевой и магниевой формах и является кальций-катионитом (Ca-катионитом) и магний-катионитом (Mg-катионитом).

Регенерация катионита достигается пропусканьем через истощенный катионит раствора электролита, содержащего ионы натрия в концентрации, превышающей стехиометрические соотношения обмениваемых катионов, для того чтобы реакции по уравнениям (5.1) протекали в обратном направлении, т. е. справа налево. В качестве регенерационного раствора применяют обычно поваренную соль (хлористый натрий), являющуюся доступным и сравнительно дешевым реагентом.

При пропусканьи через истощенный катионит сверху вниз регенерационного раствора  $\text{NaCl}$  наиболее полный обмен катиона  $\text{Na}^+$  на содержащиеся в истощенном материале катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  происходит в верхних слоях загрузки фильтра. Далее по мере прохождения раствора хлористого натрия в нижележащие слои катионита в нем будет все более и более возрастать концентрация вытесняемых из ионита катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  при одновременном снижении концентрации катионов  $\text{Na}^+$ , переходящих в отрегенированные зерна катионита. Как указывалось выше, по закону действия масс появляющиеся в регенерационном растворе катионы кальция и магния будут по мере их накопления конкурировать с катионами натрия за направление реакций по уравнениям (5.1) в ту или другую сторону, почему их называют конкурирующими или противоионами. Это явление, называемое противоионным эффектом, будет в рассматриваемом случае тормозить направление реакций по уравнениям (5.1) справа налево, в результате чего по мере продвижения раствора хлористого натрия в нижние слои их регенерация будет протекать менее полно, т. е. некоторое количество катионов кальция и магния будет оставаться в ионной атмосфере молекул ионита.

Увеличить степень регенерации нижних слоев можно было бы путем дальнейшего пропускания через ионит все новых порций свежего регенерационного раствора. Однако для этого потребовался бы значительный расход соли, что экономически не оправдывается, поскольку стоимость реагента является одной из основных статей эксплуатационных расходов при ионообменном фильтровании воды. Кроме того, следует иметь в виду, что по мере увеличения расхода соли заметный вначале эффект прироста обменной емкости ионита затем постепенно снижается. Поэтому ограничиваются пропуском соли в количестве, превышающем в 2–3 раза стехиометрическое соотношение обмениваемых

ионов, что обеспечивает относительно удовлетворительную регенерацию ионита. При этом, однако, если учитывать сказанное выше, степень регенерации материала в направлении сверху вниз будет постепенно уменьшаться, т. е. постепенно будет возрастать в нем содержание Са-катионита и Mg-катионита.

Рабочий цикл в таком отрегенированном фильтре будет протекать следующим образом. Жесткая вода, содержащая катионы кальция и магния и поступающая в фильтр сверху вниз, приходит сначала в соприкосновение с наиболее хорошо отрегенированными слоями катионита, зерна которых содержат почти исключительно катионы натрия. Вследствие этого катионный обмен в этих слоях будет происходить достаточно полно, т. е. слева направо по реакциям (5.1), и фильтруемая вода будет содержать минимальное остаточное количество катионов кальция и магния. Однако по мере опускания в нижележащие слои загрузки фильтра вода будет встречаться с катионитом, все более обогащенным, как указано выше, катионами кальция и магния, которые будут тормозить полезный обмен катионов. Остаточная жесткость выходящей из фильтра обработанной воды будет постепенно повышаться, достигая к концу рабочего цикла фильтра 20–30 мкг-экв/л.

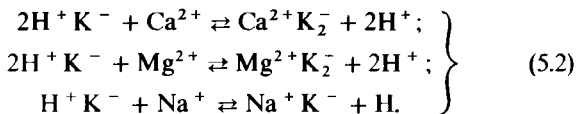
Кроме того, следует иметь в виду, что в природных водах наряду с катионами кальция и магния почти всегда присутствует некоторое количество катионов натрия, которые также будут в какой-то мере тормозить направление реакций (5.1) справа налево. Этот противоионный эффект, относительно мало ощутимый для вод слабой минерализованности (менее 500 мг/л), становится заметным препятствием для глубокого умягчения сильноминерализованных вод, у которых в выходящей из фильтра обработанной воде создаются высокие концентрации катиона натрия.

Как видно из уравнений (5.1), анионный состав воды после натрий-катионитного фильтра остается без изменения, а общее солесодержание ее в результате замены кальция и магния на натрий даже несколько возрастает. Эти два обстоятельства существенно отличают умягчение воды методом натрий-катионирования от умягчения воды методом осаждения, при котором происходит заметное уменьшение солесодержания и щелочности обработанной воды вследствие удаления из нее катионов кальция и магния и разрушения бикарбонатов. В натрий-катионированной воде ще-

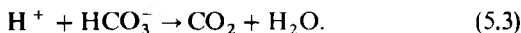
лочность эквивалентна концентрации иона  $\text{HCO}_3^-$ , а так как в природных водах обычно преобладающая часть жесткости является карбонатной, это приводит к относительно высокой щелочности вод после обработки их методом натрий-катионирования.

**Водород-катионирование воды.** Отмеченные выше недостатки натрий-катионирования воды могут быть устранены, если ионообменный материал вместо катиона натрия «заряжать» ионом водорода  $\text{H}^+$ , для чего истощенный ионит регенерируют раствором какой-либо кислоты. Обычно для этой цели применяют как наиболее доступную и дешевую серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При пропускании раствора кислоты через истощенный ионит происходит катионный обмен, в результате которого кальций-катионит и магний-катионит, а также натрий-катионит превращаются в водород-катионит (H-катионит).

При фильтровании воды через водород-катионитный фильтр все катионы этой воды ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и др.) заменяются на катион  $\text{H}^+$ , что можно представить в виде следующих уравнений:



Изменения в составе обработанной воды в процессе пропускания ее через H-катионит не ограничиваются реакциями ионного обмена (5.2), так как часть катионов водорода взаимодействует с присутствующими в исходной воде бикарбонатами, образуя углекислоту и воду,



В результате реакций (5.2) и (5.3) происходит снижение щелочности и солесодержания обрабатываемой воды. Остальная часть поступивших в воду ионов водорода уравновешивает оставшиеся в ней анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , образуя соответственно диссоциированные в воде соляную и серную кислоту.

Катионы, поглощаемые катионитом в процессе H-катионирования, обладают различным «средством» к иониту. Вследствие этого по мере истощения H-катионита в нем образуются зоны, показанные на рис. 5.7. Перед началом работы, только что отрегенированный кислотой катионит

находится в водородной форме, т. е. является Н-катионитом (поз. I, рис. 5.7). По мере использования емкости поглощения верхних слоев Н-катионита и насыщения их ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  эти катионы будут вытеснять из нижерасположенных слоев катионы  $\text{Na}^+$ , которые будут поглощаться последующими слоями Н-катионита (поз. II, рис. 5.7). Когда

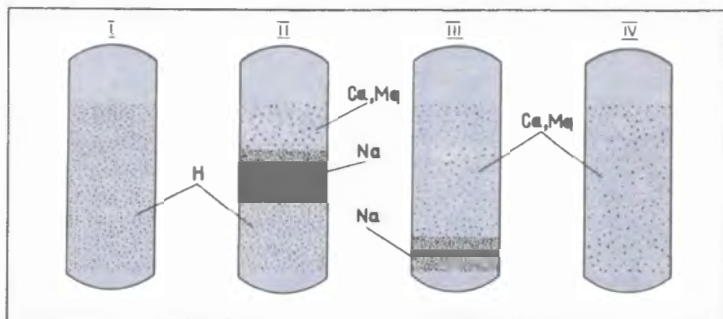


Рис. 5-7. Условное расположение катионов в ионите при Н-катионировании природной воды.

зона натрия приблизится к концу слоя материала (поз. III), начнется «проскок» натрия в фильтрат. Только после вытеснения натрия ионами кальция и магния начинается проскок жесткости.

Таким образом, режим работы водород-катионитного фильтра и его емкость поглощения зависят, с одной стороны, от характеристики исходной воды, в частности, от соотношения в ней концентраций натрия с остальными катионами и бикарбонат-иона с остальными анионами, а с другой стороны, от требований, предъявляемых к качеству обработанной фильтром воды.

При умягчении воды водород-катионирование сочетают с натрий-катионированием (рис. 5.8), дающим, как указывалось выше, щелочную воду благодаря наличию в ней бикарбонат-иона  $\text{HCO}_3^-$ . При смешении кислой водород-катионированной и щелочной натрий-катионированной воды происходит реакция нейтрализации в результате взаимодействия ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$  по уравнению (5.3). Пропуская часть обрабатываемой воды через водород-катионитные фильтры, а часть — через натрий-катионитные и регулируя в зависимости от характеристики исходной воды производитель-



ность этих двух групп фильтров, получают в результате смешения умягченную воду с желаемой остаточной щелочностью.

Образующуюся в результате нейтрализации по реакции (5.3) свободную углекислоту удаляют из воды в специально предназначенном для этой цели аппарате, который называется декарбонизатором.

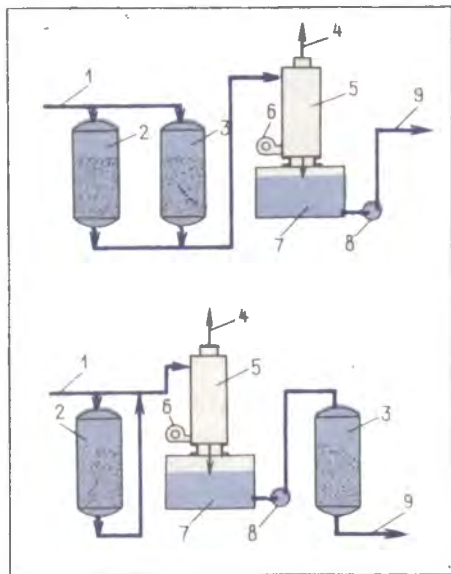


Рис. 5-8. Схемы Н — Na - катионирования воды.

*а* — параллельная; *б* — последовательная; 1 — осветленная вода; 2 — Н-катионитный фильтр; 3 — Na-катионитный фильтр; 4 — выход углекислоты; 5 — декарбонизатор; 6 — вентилятор; 7 — промежуточный бак; 8 — насос; 9 — обработанная вода.

Кроме изображенной на рис. 5.8,*а* схемы параллельного Н — Na-катионирования воды, применяют схемы последовательного и совместного Н — Na-катионирования. При последовательном Н — Na-катионировании (рис. 5.8,*б*) часть исходной воды пропускают через Н-катионитный фильтр. Полученную при этом мягкую, но кислую воду смешивают с остальной частью исходной жесткой воды, в результате чего катион  $H^+$  нейтрализуется анионом  $HCO_3^-$  по реакции (5.3). Затем эта смесь, имеющая заданную щелочность, направляется в декарбонизатор, из которого поступает на окончательное умягчение в Na-катионитный фильтр.

При совместном Н — Na-катионировании умягчение воды осуществляется в катионитном фильтре, который для

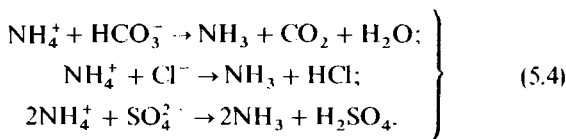
этого регенерируют в определенном соотношении (необходимом для получения умягченной воды с заданной щелочностью) сначала кислотой, а затем (после промежуточной отмывки водой) хлористым натрием. При этом верхние слои ионита заряжаются ионами водорода, а нижние — ионами натрия.

Широкое распространение схема последовательного H — Na-катионирования (рис. 5.8,б) получила при так называемом «голодном» режиме регенерации, когда H-катионитные фильтры регенерируют стехиометрическим количеством кислоты с таким расчетом, чтобы обеспечить заданную остаточную щелочность обработанной воды. В результате голодной регенерации жесткость выходящей из H-катионитного фильтра воды уменьшается на значение щелочности исходной воды минус остаточная щелочность фильтра. Для доумягчения воду после H-катионитных фильтров и декарбонизатора пропускают через Na-катионитные фильтры (рис. 5.8,б). В схеме H — Na-катионирования с «голодной» регенерацией устраняется надобность в нейтрализации H-катионированной воды путем регулирования количества потоков воды после H — Na-катионитных фильтров; уменьшается расход кислоты; не образуются кислые стоки при регенерации и поэтому нет необходимости в их нейтрализации; уменьшается коррозия внутренних элементов H-катионитных фильтров.

**Аммоний-катионирование воды.** Этот процесс умягчения воды заключается в замене всех катионов исходной воды на ион аммония  $\text{NH}_4^+$ , содержащийся в катионите. Истощенный катионит для перевода в аммонийную форму регенерируют раствором какой-либо соли, содержащей этот ион, например раствором хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При пропускании такого раствора из катионита вытесняются все поглощенные ранее катионы и он переходит в аммоний-катионит ( $\text{NH}_4$ -катионит). При умягчении жесткой воды путем пропускания ее через аммоний-катионитный фильтр все катионы этой воды ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и др.) заменяются на ион  $\text{NH}_4^+$ .

Выходящая из аммоний-катионитного фильтра умягченная вода содержит только соли аммония (бикарбонат аммония, хлористый аммоний, сернокислый аммоний) и имеет нейтральную реакцию. Однако, попадая в котел, эти соли при высокой температуре распадаются с образованием га-

зообразного аммиака, уходящего с паром, и свободных кислот:



Поэтому аммоний-катионирование, так же как и водород-катионирование, сочетают с натрий-катионированием, нейтрализуя образующиеся кислоты щелочной натрий-катионированной водой.

Аммоний-катионирование приводит к повышенному содержанию аммиака в паре, что при одновременном присутствии в конденсате растворенного кислорода вызывает аммиачную коррозию латуни и других медных сплавов. Этот метод используют преимущественно в промышленных котельных при отсутствии теплообменной аппаратуры с латунными трубами.

**Противоточное ионообменное умягчение воды.** Во всех рассматриваемых выше схемах ионообменного умягчения воды направление движения в загрузке фильтра потоков как обрабатываемой воды, так и регенерационного раствора и отмывочной воды происходит сверху вниз. При этом в нижних слоях вследствие обратимости реакций ионного обмена процесс умягчения воды тормозится из-за противоионного эффекта, который становится особенно ощутимым при обработке сильноминерализованных вод. В частности, для вод с общим солесодержанием 1000—2000 мг/л и выше глубокого умягчения в этих условиях не достигалось. С целью повышения эффекта умягчения сильноминерализованных вод возникла идея противоточного способа катионирования воды.

Противоточный способ предусматривает движение в ионитном фильтре обрабатываемой воды и регенерационного раствора в противоположных направлениях (вода сверху вниз, раствор снизу вверх или наоборот). В результате этого поступающая в ионитный фильтр вода сначала встречается с наименее отрегенированными слоями ионита, затем по мере приближения к выходу из фильтра вода контактирует со все более полно отрегенированными слоями ионита, что в конечном итоге обеспечивает глубокое ее умягчение.

Наряду с повышением эффекта очистки воды противоточное ионирование позволяет заметно снизить удельный

расход реагентов на регенерацию ионитов, приближая его к стехиометрическим количествам, а также устраняет необходимость нейтрализации кислых сбросных вод у водород-катионитных фильтров.

**Конструкция ионообменных фильтров.** Применяемые в теплоэнергетике ионитные фильтры разделяются на две группы: прямоточные, у которых обрабатываемая вода, регенерационный раствор и отмывочная вода проходят фильтр в одном и том же направлении, обычно сверху вниз; противоточные, у которых обрабатываемая вода и регенерационный раствор проходят фильтр в противоположных направлениях.

Прямоточные катионитные фильтры по своей конструкции аналогичны в основном рассмотренным выше механическим фильтрам и имеют те же (см. рис. 4.3) основные конструктивные элементы. При этом все сказанное в отношении наиболее ответственного элемента конструкции механического фильтра — нижнего распределительного устройства — является справедливым для этого элемента и у катионитных фильтров. Можно лишь добавить, что неудовлетворительная работа распределительного устройства у ионообменного фильтра приводит к более ощутимым, чем для механического фильтра, вредным в экономическом отношении последствиям, так как неизбежно влечет за собой снижение емкости поглощения фильтра и повышение расхода реагента на его регенерацию.

Кроме нижнего распределительного устройства, у прямоточных ионитных фильтров имеется верхняя распределительная система.

В серийно выпускаемых отечественными заводами ионообменных фильтрах верхняя распределительная система является объединенной, т. е. предназначается для равномерного распределения по площади поперечного сечения фильтра как потоков обрабатываемой и промывной воды, так и растворов реагентов, регенерирующих ионит. Такое решение не может обеспечить в одинаковой степени равномерность распределения этих потоков, если учитывать различные скорости их пропускания через загрузку фильтра. Это особенно должно быть ощутимым в фильтрах второй ступени, где скорость фильтрования обрабатываемой воды может превосходить скорость пропуска регенерационного раствора в 4–5 раз и более. В конструкциях ионитных фильтров зарубежных фирм верхние распределительные

устройства выполняются, как правило, раздельно — одно для воды, другое для раствора реагента.

В соответствии с получившей распространение двухступенчатой системой ионообменной обработки воды заводы выпускают катионитные фильтры двух типов конструкций: первой и второй ступеней. В фильтрах первой ступени высота слоя ионита достигает 2,5 м; в фильтрах второй ступени, нагрузка которых по удаляемым ионам существенно меньше, высота слоя не превышает 1,5 м; обвязка основных трубопроводов этих фильтров рассчитана на большие скорости фильтрования.

Умягчение воды описанными выше методами (натрий-катионирование, водород-катионирование, аммоний-катионирование) не требует каких-либо изменений в конструкции катионитных фильтров, так как требуется предусматривать противокоррозионную защиту всего оборудования водоподготовительных установок.

Противоточное катионирование впервые было осуществлено для морской воды с использованием конструкций обычных катионитных фильтров, которые регенерировались и омывались сверху вниз, а подлежащая умягчению морская вода направлялась снизу вверх. При этом во избежание нарушения благоприятного расположения слоев отрегенированного ионита фильтрование обрабатываемой воды осуществлялось с незначительной скоростью (примерно 3—4 м/ч).

В настоящее время применяют два типа противоточных ионитных фильтров. В первом типе (рис. 5.9) используется принцип гидравлически зажатой загрузки, предложенный МО ЦКТИ. При этом обеспечивается сохранение благоприятного пространственного расположения частиц ионита после его регенерации. Во втором типе противоточного ионитного фильтра используется принцип так называемого ступенчато-противоточного ионирования, предложенный ВТИ (рис. 5.10). При этом корпус второй ступени ионирования имеет меньший диаметр и крепится на корпусе первой ступени. Во второй ступени объем ионита составляет 25—30% суммарной загрузки в обеих ступенях.

Регенерируют ступенчато-противоточные фильтры, когда истощается вторая ступень. При этом все количество реагента, необходимое для регенерации обеих ступеней, пропускается вначале через вторую, а затем через первую ступень. Для обеспечения благоприятных условий регенерации

первой ступени Н-катионитного фильтра первые порции регенерационных вод от второй ступени (до появления кислой реакции) сбрасывают в канализацию. При этих условиях удельный расход кислоты на регенерацию катионита во второй ступени составляет не менее 200–250 г/г-экв (т. е. 4–5-кратный избыток), что обеспечивает достаточно боль-

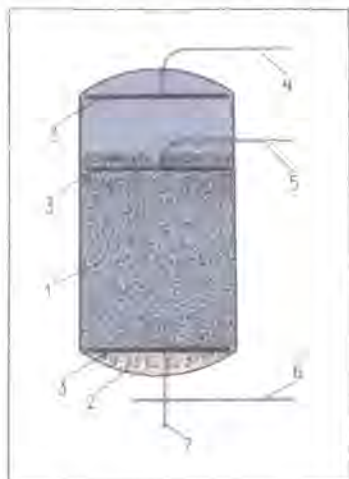


Рис. 5-9. Принципиальная схема конструкции противоточного катионитного фильтра.

1 – ионит; 2 – бетон; 3 – распределительное устройство; Схема потоков: взрыхляющая промывка 6–4; регенерация и отмывка 6–5; рабочий цикл 4–6.

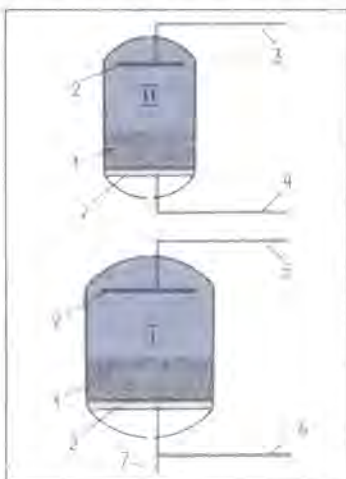


Рис. 5-10. Принципиальная схема конструкции ступенчато-противоточного ионообменного фильтра.

1, II – первая и вторая ступени; 1 – ионит; 2 – распределительное устройство; схема потоков: взрыхляющая промывка 6–5 и 4–3; регенерация и отмывка 3–4 и 5–7; рабочий цикл 5–6–3–4.

шую степень регенерации. При работе фильтра вода фильтруется последовательно через первую, а затем через вторую ступень. Аналогично противоточным фильтрам первого типа вода, покидающая вторую ступень, соприкасается с наиболее хорошо отрегенированным ионитом. Для анионирования пригодны лишь ступенчато-противоточные фильтры, поскольку склонность анионитов к набуханию препятствует применению гидравлически зажатой загрузки (см. рис. 5.9).

**Эксплуатация ионообменных фильтров.** Первоначальная или после ревизии и ремонта загрузка ионитного фильтра ионообменным материалом и первичная его отмывка выполняются в основном так же, как это указано для механических фильтров. При этом необходимо, однако, иметь в виду, что в то время как попадание воздуха в фильтрующий слой у механических фильтров вызывает увеличение потери напора в слое, у ионитных фильтров, помимо того, из-за налипания мельчайших пузырьков воздуха на поверхность зерен ионита снижается обменная емкость фильтра.

Еще более вредным является поступление на ионитный фильтр недостаточно осветленной воды. При этом крупнодисперсные взвешенные вещества задерживаются преимущественно поверхностным слоем загрузки фильтра. Они могут удаляться при очередной взрыхляющей промывке ионита перед его регенерацией. Совсем иначе обстоит дело с тонкодисперсной взвесью, частицы которой могут проникать в толщу фильтрующего слоя и сорбироваться на пористой поверхности зерен ионита. При этом значительная часть их не отмывается при взрыхляющих промывках ионита, что будет вызывать прогрессирующее понижение ионообменной способности загрузки. Поэтому при всех условиях необходимо добиваться поступления на ионитные фильтры хорошо осветленной воды, не допуская, что нередко практикуется, дополнительного превращения ионообменного фильтра в механический. Эти соображения в равной степени являются справедливыми не только в отношении обрабатываемой воды, но также и для регенерационных растворов реагентов и промывочной воды.

Совмещение процессов осветления воды и ионообменной ее обработки может быть целесообразным лишь в тех случаях, когда соотношение зернистости ионита и дисперсности взвешенных веществ в поступающей воде такое, что взвесь задерживается в самом верхнем тонком слое ионитной загрузки и не оказывает заметного влияния на обменную емкость фильтра.

Отличительной особенностью синтетических ионитов является их способность к набуханию в воде и сжатию под действием регенерационных растворов. Это свойство материала необходимо учитывать при первоначальном заполнении ионитных фильтров и их дальнейшей эксплуатации.

В отличие от механических фильтров, обладающих способностью автоматически выравнивать по сечению скорости

поступающей на них мутной воды, для ионообменных фильтров весьма важным является нормальная работа распределительных устройств как во время рабочего цикла фильтра, так и в период его регенерации. Неудовлетворительную работу распределительного устройства могут вызывать, помимо неудачного конструктивного его оформления, следующие два основных обстоятельства:

1. Недоброкачественное изготовление и монтаж распределительных устройств. Котельные заводы, выпускающие в настоящее время водоподготовительное оборудование, не уделяют должного внимания изготовлению распределительных устройств, которые требуют точного изготовления и сборки всех деталей этого основного элемента фильтров. Поэтому эксплуатационный персонал при первоначальной приемке фильтров или после их капитального ремонта должен проводить тщательную проверку распределительных устройств в соответствии с имеющимися инструкциями, что позволит устранить особо грубые нарушения в их изготовлении и монтаже.

2. Засорение проходных сечений распределительных устройств (отверстий, щелей, пор) мелкими частицами ионообменного материала. При этом повышается гидравлическое сопротивление ионитного фильтра, что относительно легко может быть обнаружено обслуживающим персоналом. Засорение распределительной системы приводит в конечном итоге к необходимости разгрузки фильтра, промывке и чистке элементов устройства (иногда с разборкой и сборкой его деталей).

Прохождение обрабатываемой воды через загрузку ионитного фильтра, представляющую собой мелкопористую среду, происходит, по-видимому, путем разбивания потока воды на многочисленные мельчайшие струйки, стремящиеся найти в этой среде пути наименьшего сопротивления. В частности, по этой причине имеет место преимущественное фильтрование воды вдоль стенок корпуса фильтра (так называемый «пристенный» эффект). Стабильность такого состояния потока фильтруемой воды будет тем больше, чем меньше скорость фильтрования. При этом возможно образование между отдельными струйками (их иногда называют «излюбленными» путями фильтрации) небольших островков ионита, не участвующего в процессе ионного обмена. Такое неблагоприятное состояние гидродинамики ионообменного фильтра может приводить к заметному ухудшению его ра-



боты, поэтому обычно не рекомендуется снижать скорость фильтрования менее 5 м/ч.

Все операции, предусматриваемые при обслуживании ионитного фильтра, имеют целью создать оптимальные условия для протекания процесса ионного обмена. В первую очередь для этого необходимо обеспечить максимально полный контакт обрабатываемой воды и регенерационного раствора с поверхностью зерен ионита.

На равномерность распределения потоков воды и растворов реагентов в ионитном фильтре и на достаточно полный контакт их с зернами ионообменного материала оказывают влияние зернистость и однородность ионообменных материалов. Пылевидные частицы, имеющиеся в товарных ионитах, удаляются обычно во время пуска и наладки ионитных фильтров. При длительной эксплуатации ионитов из-за постепенного разрушения и измельчения их зерен всегда происходит в той или иной степени накопление в толще загрузки мелочи, которую необходимо периодически удалять. Это достигается при взрыхляющей промывке ионита, которая является обязательной операцией, предшествующей пропуску регенерационного раствора.

Очень важно соблюдение установленных при пуске и наладке фильтров надлежащих условий проведения взрыхляющих промывок, которые должны обеспечивать возможно более полное удаление из фильтра мелких пылевидных частиц ионообменных материалов. Неудовлетворительное проведение таких промывок приводит к тому, что пылевидные частицы, скапливаясь в верхней части загрузки, образуют своеобразную грязевую пленку, создающую дополнительное сопротивление проходу обрабатываемой воды, регенерационного раствора и промывной воды.

Конечным результатом нарушения равномерности фильтрования являются гидравлические перекосы в загрузке фильтра (рис. 5.5), которые отрицательно отражаются не только на рабочем цикле фильтра, препятствуя наиболее полному использованию его емкости поглощения, но также и на регенерационном цикле, поскольку, во-первых, регенерационный раствор не омывает из-за перекосов некоторые части загрузки, оставляя их в истощенном состоянии, и, во-вторых, при отмывке ионита перекосы вызывают повышенный расход воды для удаления продуктов регенерации и остатков непрореагировавшего регенерационного раствора.

Взрыхляющая промывка необходима также для устранения слеживания материала, при котором частицы его имеют наиболее плотную укладку, затрудняющую доступ к ним регенерационного раствора. Кроме того, взрыхляющая промывка разрушает «излюбленные» пути фильтрации (см. выше) и облегчает тем самым достижение более полного контакта ионита с регенерационным раствором и обрабатываемой водой.

Все сказанное выше о значении взрыхляющей промывки заставляет отнести отрицательно к имеющимся иногда случаям эксплуатации ионообменных фильтров с выполнением этой важной операции периодически, т. е. не после каждого рабочего цикла фильтра.

Для успешного выполнения процесса регенерации ионообменного материала, кроме обеспечения максимально полного контакта раствора с частицами ионита, необходимо направить ионный обмен в нужном направлении. Это зависит прежде всего от концентрации реагента в регенерационном растворе. Как уже указывалось выше, по мере прохождения регенерационного раствора через истощенный ионит раствор все в большей степени загрязняется удаляемыми из ионита вредными ионами, что приводит к торможению процесса регенерации ионита. Такой процесс своеобразного «отравления» регенерационного раствора можно в значительной степени ослабить, пропуская через истощенный ионит регенерационный раствор порциями с переменной концентрацией, не увеличивая при этом средний удельный расход реагента. Сначала пропускают первую порцию относительно мало концентрированного регенерационного раствора, в результате чего происходит лишь частичное вытеснение из истощенного ионита вредных катионов. Затем пропускают вторую порцию регенерационного раствора повышенной концентрации. Оптимальным решением в этих условиях является плавное изменение автоматическим регулятором концентрации реагента в регенерационном растворе.

Проведение двухступенчатой регенерации особенно полезно при Н-катионировании, так как при одноступенчатой регенерации раствором серной кислоты ее концентрацию приходится ограничивать 1,5–2,0 % из опасения получения в регенерационном растворе чрезмерно высоких концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые могут привести к образованию насыщенного раствора гипса  $\text{CaSO}_4$ . Выпадение твердой фазы гипса на поверхности зерен катионита, так

называемое гипсование катионита, может резко снизить обменную емкость фильтра с последующим вымыванием кальция и неизбежным повышением остаточной жесткости умягченной воды.

Двухступенчатая регенерация Н-катионитных фильтров полностью устраняет указанные затруднения, так как после пропуска через истощенный Н-катионит первой порции слабого (0,3–0,5%-ного) раствора серной кислоты, которая удаляет из катионита часть ионов кальция, обычно минует опасность гипсования катионита и становится возможным пропускать через него вторую порцию серной кислоты с более высокой концентрацией (5–6‰), повышая тем самым степень регенерации.

Последняя операция регенерационного цикла ионита — отмывка — имеет целью удалить из слоя фильтрующего материала остатки продуктов регенерации. Некоторую, хотя и незначительную часть этих веществ, проникшую при регенерации в глубь пористой структуры ионообменных материалов, полностью удалить при промывке не удастся, вследствие медленного протекания процессов обратной диффузии. Удлинять же операцию отмывки ионита экономически нецелесообразно из-за увеличения расхода воды и продолжительности простоя фильтра, а также бесполезного расходования обменной емкости ионита на умягчение отмывочной воды. При последующем проведении рабочего цикла оставшиеся в порах ионита вещества имеют достаточное время для постепенного диффундирования в обрабатываемую воду. Поскольку количество проникающих таким образом примесей в обрабатываемую воду обычно незначительно, то они практически мало сказываются на качестве фильтрата при обработке природных вод. Однако при обработке слабоминерализованных вод (типа конденсатов) даже эти незначительные количества продуктов регенерации становятся уже ощутимыми и не позволяют получить достаточно глубокообессоленный фильтрат. В этих случаях радикальным решением является использование принципа двухступенчатого ионирования.

Производительность фильтра определяется по указываемому расходомеру. Зная диаметр ( $D$ ) фильтра, а следовательно, и его площадь фильтрования ( $0,79 D^2$ ), легко узнать скорость фильтрования делением производительности на площадь фильтрования. Так, если расходомер у фильтра диаметром  $D = 3$  м показывает производительность  $85 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,

то скорость фильтрования у этого фильтра равна  $85:(0,79 \cdot 3^2) = 85:7,1 = 12$  м/ч.

Скорость фильтрования обрабатываемой воды в тонитных фильтрах, так же как и высота слоя ионита, определяет продолжительность контакта между водой и поверхностью зерен ионита. Поэтому она должна отражаться на его обменной способности. Это влияние скорости фильтрования более ощутимо у ионитов с пористой структурой, когда начинает замечаться сказываться скорость протекания диффузии обмениваемых ионов (из воды к поверхности зерен ионита и обратно). Однако принимаемая в промышленных фильтрах высота слоя ионита 1,5–2,5 м значительно сглаживает влияние скорости фильтрования на обменную емкость вследствие уменьшения отношения работающей зоны ионита к общей высоте загрузки.

Увеличение скорости фильтрования вызывает возрастание потери напора воды в фильтре. Поэтому максимальная скорость фильтрования, даже кратковременно, ограничивается располагаемым напором поступающей на фильтр воды. Это обстоятельство следует учитывать при проведении операций по регенерации или при спуске его водяной подушки, когда располагаемый напор ограничен, а выход воды из фильтра сообщается с атмосферой. В этих условиях в толще загрузки, где располагаемый напор будет полностью израсходован, давление воды станет ниже атмосферного, т.е. возникнет разрежение, при котором начнется выделение растворенного в воде воздуха. Во избежание появления в слое ионита пузырьков воздуха, нарушающих нормальную гидродинамику фильтра, что ведет к снижению рабочей емкости ионита, необходимо избегать чрезмерно больших скоростей фильтрования при проведении этих операций. Это легко контролировать по вытеканию воды из пробоотборного крана; при достижении предельно допустимой скорости вытекание воды из этого крана прекращается и может даже появиться подсасывание воздуха внутрь фильтра.

Для прикидочных расчетов основных параметров ионообменного фильтра (высота слоя ионита, площадь и скорость фильтрования, продолжительность рабочего цикла, обменная емкость ионита) можно пользоваться уравнением материального баланса ионитного фильтра, включающим эти параметры. Чтобы составить такой баланс, можно считать, что все подлежащие удалению из обрабатываемой во-

ды ионы полностью задерживаются загруженным в фильтр ионитом. Это допущение повлечет незначительные погрешности в материальном балансе фильтра, если учитывать ничтожные остаточные концентрации этих ионов в обработанной воде, допускаемые действующими инструкциями. Тогда по условию материального баланса количество поступивших в фильтр за рабочий цикл с обрабатываемой водой и подлежащих удалению из нее ионов должно равняться количеству этих ионов, задержанных загруженным в фильтр ионитом, т. е. должно равняться рабочей обменной емкости фильтра.

Для составления уравнения материального баланса примем следующие условные обозначения необходимых технологических параметров фильтра:  $v$  — скорость фильтрования, м/ч;  $T$  — продолжительность рабочего цикла, ч;  $h$  — высота слоя ионита, м;  $F$  — площадь фильтрования, м<sup>2</sup>;  $e$  — обменная емкость ионита, г-экв/м<sup>3</sup>;  $C$  — концентрация удаляемых ионов в исходной воде, г-экв/м<sup>3</sup>.

Часовая производительность фильтра равна скорости фильтрования  $v$ , умноженной на площадь фильтрования  $F$ , т. е.  $vF$ , м<sup>3</sup>/ч. Общее количество воды, обработанной фильтром в течение рабочего цикла, равно его часовой производительности, умноженной на продолжительность рабочего цикла  $T$ , т. е.  $vFT$ , м<sup>3</sup>. Если теперь полученное количество обработанной фильтром воды умножить на концентрацию в ней подлежащих удалению ионов  $C$ , получим общее количество ионов, г-экв, которое удаляется из воды за рабочий цикл

$$vFTC.$$

С другой стороны, объем загруженного в фильтр ионита равен высоте его загрузки  $h$ , умноженной на площадь поперечного сечения фильтра, т. е. на площадь фильтрования  $hF$ , м<sup>3</sup>. Если теперь полученный объем загруженного в фильтр ионита умножим на его рабочую объемную обменную емкость  $e$ , то получим общее количество ионов, г-экв, которое извлекается фильтром из обрабатываемой воды за рабочий цикл,

$$hFe.$$

По условию материального баланса полученные два выражения количества ионов, извлеченных из воды и поглощенных фильтром, должны быть равны. Отсюда получим следующее равенство:

$$vFTC = hFe.$$

Величина  $F$ , стоящая в правой и левой частях этого равенства, может быть сокращена, отчего справедливость равенства не изменится и представится в следующем окончательном виде:

$$v TC = he. \quad (15.5)$$

Полученное уравнение связывает основные технологические параметры ионитного фильтра и позволяет с достаточной для практики точностью определять любой из них, если известны значения остальных параметров. Так, если в ионитный фильтр загружен ионит высотой  $h = 2,5$  м с рабочей обменной емкостью  $e = 700$  г-экв/м<sup>3</sup>, а концентрация подлежащих удалению ионов в обрабатываемой воде  $C = 5,5$  г-экв/м<sup>3</sup>, то, зная скорость фильтрования воды  $v = 14$  м/ч, можно по уравнению (5.5), определить продолжительность рабочего цикла фильтра

$$T = he/vC,$$

или, подставляя вместо буквенных обозначений заданные цифровые их значения, получим:

$$T = 2,5 \cdot 700 / 14 \cdot 5,5 = 22,7 \text{ ч.}$$

Полученная продолжительность рабочего цикла является приближенной, так как значения известных параметров могут в некоторых пределах изменяться. Эти колебания, касающиеся высоты слоя ионита, скорости фильтрования воды и концентрации в ней удаляемых ионов, бывают, как правило, незначительны. Что же касается рабочей обменной емкости ионита  $e$ , то она вследствие неизбежных колебаний в условиях и режиме операций по регенерации ионита, а также влияния на этот параметр остальных показателей и гидродинамики загрузки изменяется в заметных пределах от цикла к циклу. Поэтому фактическая продолжительность рабочего цикла фильтра может быть несколько менее или более полученной по подсчету величины. Однако такой подсчет дает известную ориентировку обслуживающему персоналу, позволяя примерно знать время отключения фильтра на регенерацию.

Максимально допустимую скорость фильтрования для ионитного фильтра, помимо указанных выше соображений, следует ограничивать во избежание чрезмерного уменьшения длительности рабочего цикла фильтра, что при большом числе работающих фильтров может усложнить условия их эксплуатации. Обычно рекомендуется иметь длительность рабочего цикла ионитного фильтра не менее 8 ч.

Пользуясь уравнением (5.7), можно, например, определить, с какой скоростью фильтрования воды следует работать для принятых выше исходных параметров, чтобы продолжительность рабочего цикла фильтра составляла около 12 ч. Для этого из уравнения (5.7) определяем  $v$ , подставляя вместо  $T$  12,

$$v = he/TC = 2,5 \cdot 700/12 \cdot 5,5 = 26,5 \text{ м/ч.}$$

Следовательно, если фильтр имеет диаметр 1 м, т. е. площадь фильтрования  $0,79 \cdot 1^2 = 0,8 \text{ м}^2$ , то он должен при этих условиях работать с производительностью  $26,5 \cdot 0,8 = 21 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Для определения окончания рабочего цикла ионитного фильтра можно пользоваться показаниями счетчика профильтрованной воды, что особенно удобно в тех случаях, когда скорость фильтрования, а следовательно, и производительность фильтра претерпевают значительные колебания в течение рабочего цикла. В этих условиях, зная рабочую обменную емкость фильтра, равную  $hFe$ , и разделив ее на концентрацию удаляемых ионов из обрабатываемой воды  $C$ , узнают количество воды, которое данный фильтр может пропустить за рабочий цикл. Прибавляя полученную величину к показателю счетчика в момент включения фильтра в работу после его регенерации, получают значение показания счетчика, при котором приблизительно оканчивается рабочий цикл фильтра.

**Пример.** Натрий-катионитный фильтр диаметром 2,5 м загружен сульфоуглем с высотой слоя 2 м и обменной емкостью  $350 \text{ г-экв/м}^3$ . Жесткость исходной воды равна  $4 \text{ г-экв/м}^3$ . Фильтр включен в работу после его регенерации при показании счетчика 2395. Определить показание счетчика к концу рабочего цикла фильтра. Площадь фильтрования  $0,79 \cdot 2,5^2 = 4,9 \text{ м}^2$ . Объем загруженного сульфоугля  $4,9 \cdot 2 = 9,8 \text{ м}^3$ . Рабочая обменная емкость фильтра  $9,8 \cdot 350 = 3430 \text{ г-экв}$ . Количество умягченной фильтром воды за рабочий цикл  $3430 : 4 = 856 \text{ м}^3$ . Показание счетчика фильтра к концу его рабочего цикла  $2395 + 856 = 3251$ .

Основным, наиболее характерным показателем нормальной работы ионитного фильтра является его обменная емкость, которая отражает в себе колебания почти всех остальных технологических показателей фильтра: скорости фильтрования исходной воды, скорости взрыхляющей промывки, скорости пропуска и концентрации регенерационно-

го раствора, качества исходной воды, гидродинамического режима фильтра. Обилие влияющих факторов приводит к тому, что емкость поглощения фильтра, как правило, претерпевает некоторые колебания от цикла к циклу в ту или другую сторону в зависимости от суммирующего воздействия всех этих факторов. В целях правильного наблюдения за изменением обменной емкости ионитных фильтров рекомендуется на основе журнальных записей по каждому рабочему циклу подсчитывать усредненные ее значения по неделям или декадам и строить графики для каждого фильтра для длительного отрезка времени (несколько месяцев).

Эксплуатацию ионитных фильтров ведут в соответствии с утвержденными для каждой водоподготовительной установки инструкциями, составленными на основе типовых инструкций с учетом конкретных местных условий. Такие инструкции должны являться результатом проводимых обслуживающим персоналом длительных наблюдений и тщательного анализа работы фильтров. При этом должны быть обеспечены два обязательных условия для получения оптимального режима работы ионообменного фильтра. Это, во-первых, выдача фильтром обработанной воды требуемого для данной ступени обработки качества и, во-вторых, получение такой воды с наилучшими технико-экономическими показателями. Несомненно, что выполнение поставленной задачи в полном объеме потребует от обслуживающего персонала проведения многократных и длительных опробований различных режимов эксплуатации ионитных фильтров в зависимости от соотношения рассмотренных выше основных параметров их работы. Это должно привести к ряду законченных этапов, каждый из которых должен давать показания лучше предыдущего, приближая, таким образом, режим эксплуатации фильтра к оптимальному. Собственно говоря, если учесть неизбежные изменения параметров работы фильтра (изменение качества ионита, замена ионитной загрузки, изменение качества исходной воды, возможные улучшения отдельных элементов конструкции оборудования и др.), то можно полагать, что у обслуживающего водоподготовительную установку персонала всегда будет возникать необходимость пересмотра режима работы того или иного ионитного фильтра.

В такого рода изыскательных работах по нахождению оптимального режима эксплуатации ионообменного фильтра наиболее существенным и важным является правильный



выбор целесообразного соотношения между обменной емкостью загруженного в фильтр ионита и соответствующего ей удельного расхода регенерирующего реагента.

## ГЛАВА ШЕСТАЯ

# ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ

### 6.1. МЕТОДЫ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

За последние годы происходит постепенное возрастание концентрации минеральных веществ во всех реках, протекающих через промышленные и плотно населенные области. Даже для таких крупных рек, как Ока, Волга, Кама, Дон, Днепр, Ангара, этот процесс отчетливо заметен. В некоторых небольших реках из-за промышленной и хозяйственной деятельности человека солесодержание повысилось настолько, что воду этих рек в настоящее время следует считать солоноватой, а не пресной. Таково положение с основным притоком Дона Северным Донцом, с притоком Днепра р. Самарой, со многими реками Урала и т. д. Основными причинами постепенного повышения солесодержания рек является сброс в них высокоминерализованных шахтных и промышленных вод, а также сброс дренажных вод орошаемых земель. Вследствие этого задача обессоливания воды, в частности применяемой для целей тепловой и атомной энергетики, приобретает исключительно важное значение.

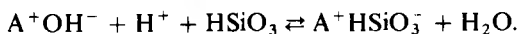
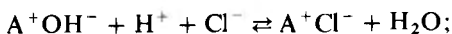
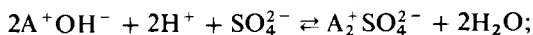
В настоящее время разработаны и используются способы частичного или полного обессоливания. Их можно классифицировать как способы, основанные на изменении фазового состава воды (дистилляция, гелиоопреснение, вымораживание); затем мембранные (электродиализ, обратный осмос) и хемосорбционные способы (ионитное обессоливание). На электростанциях наибольшее применение нашли ионитное обессоливание и дистилляция. Мембранные способы используются лишь для частичного уменьшения минерального состава воды, так как получение этими способами глубокообессоленной воды, пригодной для питания современных котлов, до последнего времени считалось неэкономичным.

Следует оговориться, что дистилляция применяется для деминерализации как воды, поступающей непосредственно

в систему питания котлов, так и тех солевых стоков, которые образуются при эксплуатации ионитной обессоливающей установки.

## 6.2. ИОНООБМЕННОЕ ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ

Растворенные в воде соли диссоциированы на катионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и др.) и анионы ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSiO}_3^-$  и др.). Следовательно, обессоливание воды ионитами должно предусматривать освобождение ее и от катионов и от анионов. Для этого воду пропускают сначала через Н-катионитные фильтры, в результате чего все растворенные в воде катионы заменяются на ион водорода  $\text{H}^+$ . Затем эту кислую воду пропускают через анионитные фильтры, заряженные обменным анионом гидроксила  $\text{OH}^-$ , для чего анионит предварительно регенерируют раствором щелочи, обычно едким натром. Взаимодействие Н-катионированной воды с анионитом можно представить в виде следующих уравнений:



При этом буквой А обозначена твердая нерастворимая часть анионита, имеющая положительный заряд и являющаяся в данных условиях катионом (рис. 5.3). Условно этот катион принято считать одновалентным. Как показывают приведенные уравнения, при прохождении кислой Н-катионированной воды все содержащиеся в ней анионы заменяются на анион гидроксила  $\text{OH}^-$ , который с ионами водорода образует воду.

Химическое обессоливание воды методом ионного обмена стало возможным после освоения химической промышленностью производства синтетических смол, способных к обмену не только катионов, но и анионов. Существуют иониты, в которых подвергаются диссоциации практически все содержащиеся в их составе функциональные группы или только незначительный процент их, в соответствии с чем различают катиониты сильнокислотные и слабокислотные, а аниониты — сильноосновные и слабоосновные.

Степень диссоциации функциональных групп зависит от рН раствора. Таким образом, степень диссоциации функциональных групп у слабоосновных анионитов, а следовательно, и их обменная способность будут возрастать с понижением рН раствора и, наоборот, убывать с его повышением. Степень диссоциации сильноосновных анионитов, а следовательно, и их обменная емкость по аналогии с сильными основаниями практически не зависят от рН раствора.

Слабоосновные аниониты способны к поглощению преимущественно анионов сильных кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.). Сильноосновные аниониты способны к поглощению как сильных, так и слабых кислот (например, угольной  $\text{HCO}_3^-$ , кремниевой  $\text{HSiO}_3^-$  и др.). Основные технические характеристики применяемых у нас анионитов приведены в приложении (гл. 13).

Существенное и важное отличие анионного обмена от катионного заключается в отсутствии противоионного эффекта. В то время как при катионном обмене появление и постепенное возрастание в обработанной воде концентрации конкурирующих катионов  $\text{Na}^+$  (при  $\text{H}^+$ -катионировании) или  $\text{H}^+$  (при  $\text{H}$ -катионировании) тормозит полезный обмен ионов, при анионном обмене переходящие в обработанную воду анионы  $\text{OH}^-$  тут же связываются ионами  $\text{H}^+$ , образуя молекулы воды, что препятствует обратному (справа налево) направлению реакций. Если повышение минерализованности обрабатываемой воды приводит обычно при катионном обмене к увеличению концентрации противоионов и уменьшению обменной емкости катионов, то при анионном обмене вследствие отсутствия противоионного эффекта увеличение концентрации улавливаемых анионов приводит к возрастанию обменной емкости анионита. Аналогичное явление наблюдается при  $\text{H}$ -катионировании вод с преобладанием карбонатной жесткости, когда противоионы  $\text{H}^+$  связываются ионами  $\text{HCO}_3^-$  в мало-диссоциированную угольную кислоту.

Аниониты обладают повышенной по сравнению с катионитами способностью к набуханию в воде, что следует учитывать при эксплуатации анионитных фильтров. Аниониты характеризуются значительно меньшей, чем катиониты, химической прочностью, что может приводить к постепенному вымыванию составных частей анионитных молекул и снижению обменной емкости.

Для обеспечения максимально глубокого обессоливания воды, кроме двухступенчатого катионирования и анионирования, применяют ионообменные фильтры смешанного действия. Их загружают катионитом и анионитом с различным зернением, что позволяет осуществлять гидравлическое разделение смешанной загрузки путем водной промывки снизу вверх. После того, как получились отдельные слои катионита и анионита, проводят их регенерацию соответственно кислотой и щелочью. Затем иониты вновь тщательно перемешивают путем подачи в фильтр снизу вверх сжатого воздуха, в результате чего образуется смешанный слой, состоящий из многочисленных пар частиц катионита и анионита, обеспечивающих практически полное удаление из обрабатываемой воды растворенных в ней катионов и анионов. Ионитные фильтры смешанного действия используют обычно в качестве последней степени ионирования воды.

Кроме обессоливания воды, анионный обмен применяют с целью снижения щелочности воды, для чего анионит регенерируют раствором поваренной соли, после чего осуществляют схему последовательного натрий-катионирования и хлор-анионирования воды. При фильтровании умягченной Na-катионированной воды через Cl-анионитный фильтр происходит замена анионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  на анион  $\text{Cl}^-$ , что позволяет получать умягченную воду с остаточной щелочностью 0,7–1,0 мг-экв/л. Такая схема обработки воды может быть целесообразной для котлов среднего давления.

### 6.3. ФИЛЬТРЫ ДЛЯ ИОНООБМЕННОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Для обессоливания воды методом ионного обмена, кроме рассмотренных выше катионитных фильтров, применяют анионитные фильтры и фильтры смешанного действия (ФСД).

Анионитные проточные фильтры аналогичны по своей конструкции катионитным фильтрам того же типа. Анионитные противоточные фильтры, учитывая высокий коэффициент набухания синтетических анионообменных материалов, выполняют преимущественно по предложенной ВТИ ступенчато-противоточной схеме.

Фильтры смешанного действия выпускаются в настоящее время двух типов: с внутренней и выносной регенерацией

ионитов. На рис. 6.1 дана принципиальная схема ФСД с внутренней регенерацией. Фильтр имеет три распределительных устройства. Верхнее предназначается для подвода воды, подачи регенерационного раствора щелочи, а также для отвода воды при загрузке ионитов и их взрыхления. Среднее распределительное устройство служит для вывода

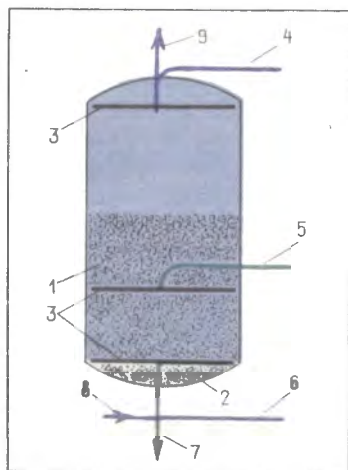


Рис. 6-1. Принципиальная схема конструкции ионитного фильтра смешанного действия с внутренней регенерацией.

1—иониты; 2—бетон; 3—распределительные устройства; 4—подвод исходной воды; подвод раствора щелочи и отвод промывной воды; 5—вывод регенерационных растворов кислоты и щелочи; 6—вывод обессоленной воды; 7—вывод отработанного раствора кислоты, промывной воды и опорожнение фильтра; 8 и 9—подвод и выход сжатого воздуха для перемешивания ионитов.

регенерационных растворов кислоты и щелочи. Нижнее распределительное устройство предназначается для подвода раствора кислоты, вывода обессоленной воды, а также подачи в фильтр воды для гидравлического разделения ионитов и воздуха для их перемешивания перед включением фильтра в рабочий цикл. Коммуникация фронта фильтра позволяет во время регенерации одного из ионитов пропускать через другой ионит (не регенерируемый в это время) «блокирующую» воду с малым расходом для предотвращения поступления раствора щелочи в катионит или раствора кислоты в анионит.

Фильтры смешанного действия с выносной регенерацией по своей конструкции аналогичны однопоточным фильтрам второй ступени, поскольку они предназначаются только для фильтрования обрабатываемой воды сверху вниз через смешанный слой катионита и анионита, а все операции по их разделению и регенерации осуществляются в так называемых регенераторах, куда после окончания рабочего цикла ФСД иониты транспортируются гидравлическим способом.

Часто конструкцию регенераторов выполняют аналогично ФСД с внутренней регенерацией (см. рис. 6.1), что позволяет осуществлять в них гидравлическое разделение смеси ионитов на катионит и анионит и их раздельную регенерацию соответственно кислотой и щелочью.

За последние годы как за рубежом, так и на отечественных водоподготовительных установках преимущественно применяют ФСД с выносной регенерацией. Этот тип ФСД позволяет осуществлять операции по регенерации ионитов с более высокими технико-экономическими показателями. Время простоя таких ФСД минимально (20–30 мин), так как оно определяется в основном временем, необходимым для гидравлической перегрузки ионитов. В этих фильтрах можно осуществлять фильтрование обрабатываемой воды с повышенными скоростями (до 125 м/ч) благодаря отсутствию распределительного устройства в толще ионитной загрузки.

В качестве агрегата большой единичной производительности предложен ФСД с выносной регенерацией радиального типа. При скорости фильтрования 60 м/ч фильтр диаметром 2,6 м позволяет получать около 1200 м<sup>3</sup>/ч обессоленной воды, что почти в 4 раза превосходит производительность при той же скорости фильтрования обычного ФСД того же диаметра. Опытные образцы испытывают в промышленных условиях.

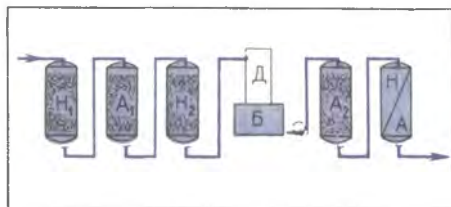
#### **6.4. ИОНООБМЕННЫЕ ОБЕССОЛИВАЮЩИЕ УСТАНОВКИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Обработка воды на обессоливающих установках заключается в последовательном пропускании ее через различные по назначению ионитные фильтры.

В работе этих фильтров имеется ряд особенностей по сравнению с работой фильтров в установках умягчения воды (Na-катионитных, H – Na-катионитных и др.), которые связаны с необходимостью максимального удаления из обработанной воды всех имеющихся в ней катионов и анионов. На обессоливающих установках становятся ощутимыми такие явления, как поглощение ионитами присутствующих в обрабатываемой воде органических веществ, старение и амфотерность анионитов.

Принципиальная схема обессоливающей водоподготовительной установки выбирается в основном с учетом характе-

ристики исходной воды и требований, предъявляемых потребителями к качеству обессоленной воды. Ионитное обессоливание природных вод является экономически целесообразным, когда суммарная концентрация в исходной воде сульфатов, хлоридов и нитратов не превышает 4–6 мг-экв/л.



$H_1$ ,  $H_2$  — катионные фильтры первой и второй ступеней;  $A_1$ ,  $A_2$  — анионитные фильтры первой и второй ступеней; Д — декарбонизатор; Б — промежуточный бак; H/A — ионитный ФСД.

Рис. 6-2. Принципиальная схема ионитной обессоливающей установки.

На рис. 6.2 представлена одна из наиболее сложных многоступенчатых схем полного химического обессоливания. Исходная вода, поступающая на ионитные фильтры, не должна содержать взвешенных веществ во избежание засорения ими ионообменных материалов. Поэтому, когда обессоливают поверхностные воды, их подвергают предварительной коагуляции в осветлителях и фильтруют через механические фильтры (см. гл. 4).

Первой стадией ионирования воды в рассматриваемой технологической схеме является H-катионирование в фильтрах первой ступени ( $H_1$ ). Они предназначены для удаления из воды всех содержащихся в ней катионов путем обмена их на ион водорода. При этом, как было показано ранее, в фильтрате H-катионитного фильтра к моменту истощения его обменной емкости появляются сначала только ионы натрия и только по прошествии определенного периода, когда из катионита будет вытеснен почти весь поглощенный им натрий, начинается вытеснение (проскок) катионов кальция и магния. При эксплуатации H-катионитных фильтров в установках умягчения воды, имеющих целью удалить из обрабатываемой воды накипеобразующие катионы, отключение такого фильтра на регенерацию осуществляют при проскоке в фильтрат катионов кальция и магния, поскольку натрий, образующий хорошо растворимые соли, в этих условиях не является опасным. Иначе обстоит дело в обессоливающих установках, имеющих целью освободить обра-

батываемую воду от всех присутствующих в ней ионов. Чтобы удалить все катионы, необходимо Н-катионитные фильтры отключать на регенерацию при проскоке в фильтрат катиона натрия, о чем судят по снижению кислотности фильтрата. При тех же исходных условиях в обессоливающих установках рабочая обменная емкость Н-катионитных фильтров ниже, чем в установках умягчения воды.

Второй стадией ионирования в данной схеме является ОН-анионирование в анионитных фильтрах первой ступени ( $A_1$ ), загруженных слабоосновным анионитом. В этих фильтрах осуществляется обмен на гидроксильный ион  $OH^-$  присутствующих в Н-катионированной воде анионов сильных кислот: серной  $SO_4^{2-}$ , соляной  $Cl^-$  и азотной  $NO_3^-$ . При этом анионы слабых минеральных кислот (угольной  $CO_3^{2-}$  и кремниевой  $SiO_3^{2-}$ ) почти не поглощаются.

Третьей стадией ионирования является Н-катионирование в фильтрах второй ступени ( $H_2$ ). Они предназначены для улавливания катионов (преимущественно натрия), присутствие которых в воде на данной стадии очистки возможно по следующим причинам: 1) несвоевременное (с опозданием) отключение на регенерацию Н-катионитных фильтров первой ступени ( $H_1$ ), т. е. отключение спустя некоторое время после начала проскока иона натрия; 2) неудовлетворительное проведение операции отмывки после регенерации анионитных фильтров первой ступени ( $A_1$ ), заключающееся в недостаточно полной отмывке анионита от остатков регенерационного раствора едкого натра, в результате чего в фильтрат проникают остатки невымытой щелочи; 3) приобретение слабоосновным анионитом амфотерных свойств, в результате чего он становится способным не только к анионному, но и частично к катионному обмену. Эта способность анионита может в процессе его эксплуатации постепенно возрастать вследствие так называемого «старения» анионита, приводящего к некоторым изменениям его структуры и вызывающего кроме амфотерности снижение обменной емкости. При пропускании через амфотерный истощенный анионит регенерационного раствора едкого натра наряду с заменой ранее поглощенных им анионов гидроксильным ионом  $OH^-$  происходит частичное поглощение катиона натрия. При последующем включении анионитного фильтра в работу он будет попадать в фильтрат вследствие вытеснения его ионами  $H^+$ , содержащимися в Н-катионированной воде.



Возникновение амфотерности анионита может быть обусловлено поглощением из воды высокомолекулярных органических многоосновных кислот. Молекула такого соединения может закрепиться на анионите не всеми своими кислотными группами, а лишь частью групп. Оставшиеся свободными кислотные группы при регенерации анионита едким натром будут участвовать в обмене своих ионов водорода на натрий. Такой механизм возможен именно с высокомолекулярными многоосновными кислотами, в которых кислотные группы (карбоксильные —  $\text{COOH}$  или гидроксильные —  $\text{OH}$ ) расположены на достаточном расстоянии друг от друга.

После Н-катионитных фильтров второй ступени в схему обессоливающей установки включен декарбонизатор (Д), в котором происходит значительное снижение концентрации растворенной в воде углекислоты. После декарбонизатора обрабатываемая вода собирается в промежуточном баке (Б), откуда насосом подается на следующую стадию очистки — анионитные фильтры второй ступени ( $A_2$ ), загруженные сильноосновным анионитом. В них осуществляется обмен на гидроксильный ион  $\text{OH}^-$  анионов слабых кислот  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$ , оставшихся в воде после анионитных фильтров первой ступени. Благодаря тому, что большая часть углекислоты удаляется в декарбонизаторе, обменная емкость сильноосновного анионита в фильтрах  $A_2$  используется преимущественно для удаления из воды кремнекислоты, что экономически оправдывается, если учитывать относительно высокую стоимость анионообменных смол.

Для снижения расхода едкого натра и отмывочной воды регенерацию анионитных фильтров  $A_1$  и  $A_2$  и их отмывку осуществляют обычно последовательно путем пропуска регенерационного раствора и воды для отмывки ионита сначала через сильноосновный анионитный фильтр  $A_2$ , а затем через слабоосновный  $A_1$ .

На последней ступени обессоливания используются ионитные фильтры смешанного действия, являющиеся барьером для задержания остаточных концентраций ионов, «проскочивших» по каким-либо причинам через фильтры предыдущих ступеней очистки воды.

Предпочтительно оснащать обессоливающие установки противоточными Н-катионитными фильтрами первой ступени ( $H_1$ ) и ступенчато-противоточными анионитными фильтрами.

В зависимости от качества исходной воды и требований потребителей представленная на рис. 6.3 схема ионитного обессоливания может видоизменяться. Так, приготовление обессоленной воды для барабанных котлов возможно во многих случаях без применения ФСД. Наиболее простой схемой ионитного обессоливания является применение только ФСД, что возможно при обработке конденсатов или слабоминерализованных вод такого же типа. Перед подачей на ФСД конденсат обычно пропускают через сорбционные фильтры для обезжелезивания и удаления органических веществ и окислов металлов.

Рассмотренные в гл. 5 вопросы, касающиеся эксплуатации катионитных фильтров, являются в основном справедливыми и для фильтров, используемых при ионитном обессоливании природных вод и конденсатов.

## 6.5. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ

Этот способ заключается в нагревании воды до кипения и последующей конденсации получаемого при этом пара. Осуществляют его в аппаратах, называемых испарителями. Получили распространение преимущественно испарители поверхностного типа, представляющие собой по существу котлы, в которых в отличие от обычных котлов нагревание воды осуществляется не горячими дымовыми газами, а с помощью пара. Испарители такого типа работают обычно при давлении 5—10 кгс/см<sup>2</sup>.

Схематическое изображение испарителя поверхностного типа представлено на рис. 6.3. В нижней части корпуса испарителя, заполняемого испаряемой водой, вмонтирована нагревательная трубчатая система, в которую подается греющий пар, называемый в этих случаях первичным паром. Отдав свое тепло нагреваемой воде, конденсат первичного пара отводится в сборник. Полученный в испарителе так называемый вторичный пар направляют в поверхностный охладитель, где, отдавая свое тепло протекающей по трубам охлаждающей воде, вторичный пар конденсируется и образовавшийся при этом дистиллят поступает в тот же сборник.

Испарители поверхностного типа, так же как и котлы, должны питаться умягченной водой во избежание накипеобразования на поверхностях нагрева и снижения вследствие этого их производительности. Для получения высокого каче-

ства вторичного пара в испарителях поддерживают путем продувки определенное качество испаряемой воды (по соле-содержанию и щелочности), а также предусматривают в паровом пространстве корпуса испарителя сепарационные устройства для отделения уносимых вторичным паром капелек испаряемой воды.

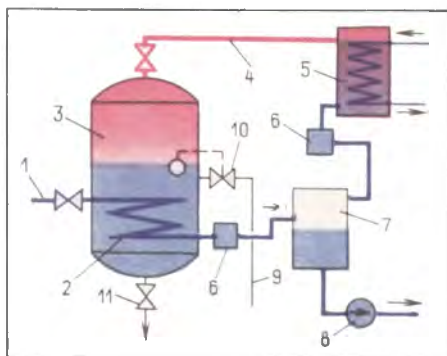


Рис. 6-3. Принципиальная схема одноступенчатой испарительной установки.

1 — подвод первичного пара; 2 — греющая секция испарителя; 3 — корпус испарителя; 4 — отвод вторичного пара; 5 — конденсатор; 6 — конденсатоотводчик; 7 — сборник дистиллята; 8 — насос; 9 — питательная линия; 10 — регулятор уровня; 11 — линия продувки.

Термическое обессоливание добавочной воды применяют на тепловых электростанциях для восполнения дистиллятом потерь пара и конденсата в тех случаях, когда химическое ионитное обессоливание исходной природной воды по условиям ее качества является экономически нецелесообразным.

Помимо одноступенчатых испарителей, применяют двухступенчатые и многоступенчатые испарительные установки (рис. 6.4), в которых в результате последовательного включения ступеней вторичный пар от первого испарителя используется в качестве греющего (первичного) пара в последующем втором испарителе и т. д., за исключением вторичного пара последней ступени, конденсирующегося в регенеративных подогревателях или в других теплообменниках электростанции. В качестве первичного пара одноступенчатой установки и греющего пара первой ступени многоступенчатой испарительной установки используется обычно пар из регулируемых отборов турбины.

С увеличением числа ступеней испарительной установки повышается количество дистиллята, получаемого при одинаковых расходах греющего (первичного) пара.

В тех случаях, когда на ТЭЦ потребители тепловой энергии в виде пара не могут по условиям его использования обеспечить в достаточном количестве возврат конденсата,

иногда целесообразно устанавливать испарители, вторичный пар которых направляется потребителям тепла. Такие испарители называют паропреобразователями; давление вторичного пара у этих аппаратов колеблется в пределах  $11 - 16 \text{ кгс/см}^2$ . Использование преобразователей позволяет сохранить конденсат пара котлов в системе питания электро-

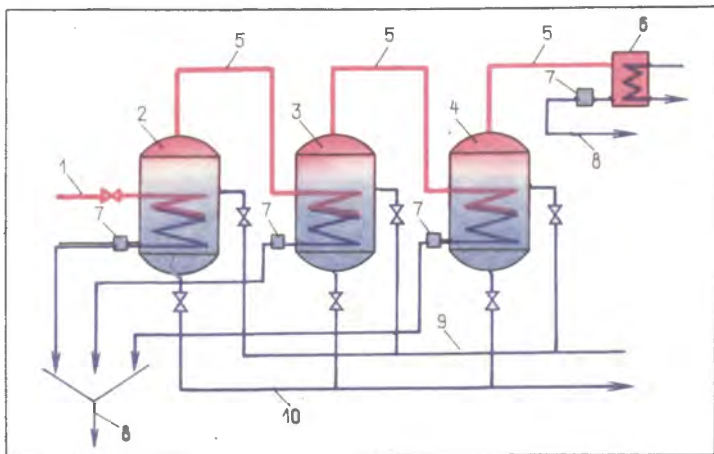


Рис. 6-4. Принципиальная схема трехступенчатой испарительной установки.

1—подвод греющего пара; 2—4—испарители 1—3-й ступеней; 5—линия отвода вторичного пара; 6—конденсатор вторичного пара 3-й ступени; 7—кондесатоотводчик; 8—отвод конденсата; 9—питательная линия испарительной установки; 10—дренажная линия.

станции при любых потерях пара и конденсата у потребителей.

В настоящее время преимущественное применение на ТЭС имеют вертикальные испарители типа ИСВ конструкции МО ЦКТИ с паропромывочным дырчатым листом и жалюзийным сепаратором. Они изготавливаются на производительность  $8 - 21 \text{ т/ч}$ , а паропреобразователи  $30 - 40 \text{ т/ч}$ .

На АЭС, кроме испарительных установок для получения добавка питательной воды котлов, могут применяться испарители для упаривания (сокращения объема) сбросных вод электростанции, содержащих радиоактивные вещества. В этих случаях продувочная вода испарителя дренируется в могильники.

## 6.6. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗИЛЬНЫЙ МЕТОД ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Этот метод применяется преимущественно для опреснения, т. е. частичного обессоливания, природных сильноминерализованных и морских вод путем удаления из них растворенных солей под действием постоянного электрического тока специальными катионитными и анионитными мембранами. Такие мембраны обладают способностью пропускать соответственно только катионы или анионы; их изготавливают из ионитных смол с высокой обменной способностью.

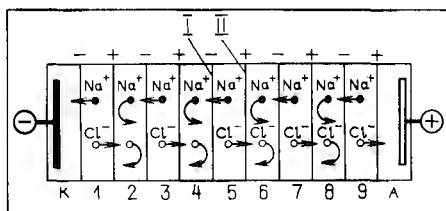


Рис. 6-5. Принципиальная схема электродиализного обессоливающего аппарата.

● — катионы; ○ — анионы; К — катодная камера; А — анодная камера; I — 9 — рабочие камеры.

Принципиальная схема такого устройства изображена на рис. 6.5, при этом условно показано обессоливание раствора поваренной соли. Аппарат состоит из ряда камер, разделенных чередующимися катионопроницаемыми I и анионопроницаемыми II мембранами. Под действием электрического поля ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  устремляются к соответствующим электродам. Ионитные мембраны в присутствии воды ионизированы и приобретают соответствующие заряды — отрицательные в катионитных и положительные в анионитных пластинах.

Во всех нечетных камерах положительно заряженные катионы при движении к катоду встречают на своем пути отрицательно заряженные, т. е. катионопроницаемые, мембраны и поэтому проходят сквозь них в соседние четные камеры аппарата. Аналогичным образом в эти же камеры проникают из нечетных камер через положительно заряженные, т. е. анионопроницаемые, мембраны анионы растворенных солей. Попавшие в четные камеры ионы остаются в этих камерах, так как здесь они встречаются с одноименно заряженными мембранами: катионы — с положительными, а анионы — с отрицательными и при приближении к ним отталкиваются от них. Таким образом, во всех нечетных камерах вода обессоливается, а в смежных четных камерах

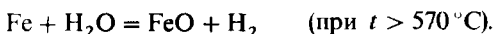
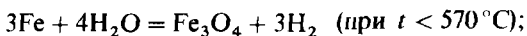
с противоположно ориентированными мембранами вода превращается в рассол вследствие накопления ионов солей, поступающих из соседних нечетных камер. В крайних камерах, где помещены электроды, протекает обычный процесс электролиза воды, содержащей растворенные соли. При этом на катоде выделяется газообразный водород, а на аноде — кислород и хлор.

## ГЛАВА СЕДЬМАЯ

### ДЕАЭРАЦИЯ ВОДЫ

#### 7.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Практически все материалы, из которых изготовлено основное оборудование электрических станций, при контакте с водой или водяным паром подвергаются коррозии. Сущность этого процесса заключается в потере металлами (железом, медью, цинком и др.) электронов, при этом образуются те или иные соединения этих металлов. Например, при контакте стали с высокоперегретым паром протекают реакции:



При контакте латуни с водой часто происходит обесцинкование металла; цинк переходит в воду в виде окиси  $\text{ZnO}$ , гидроксиды или карбоната  $\text{ZnCO}_3$ .

Металл состоит из ион-атомов, образующих кристаллическую решетку, которая заполнена электронами. Эти электроны компенсируют суммарный положительный заряд ион-атомов, так что металл в целом заряда не имеет (рис. 7.1). Электроны, заполняющие объемную кристаллическую решетку, относительно легкоподвижны, вследствие чего их часто называют электронным газом. Эта их подвижность обуславливает высокую электропроводность металлов. Ион-атомы, находящиеся в узлах пространственной кристаллической решетки, не столь подвижны, они колеблются около положения равновесия с тем большим размахом (амплитудой), чем выше температура.

При контакте металла с водой или водными растворами возникают сложные процессы. Молекулы воды, как известно (см. гл. 1), представляют собой полярные образования, т. е.

они имеют два полюса — положительно и отрицательно заряженные. Своими отрицательными полюсами эти молекулы притягиваются к крайним ион-атомам металла. Возникают силы, стремящиеся вырвать ион-атом из кристаллической решетки металла. Силы эти столь значительны, что для многих металлов, в частности для железа, меди и цинка,

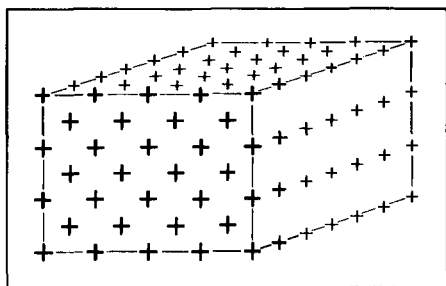


Рис. 7-1. Схема строения металла.

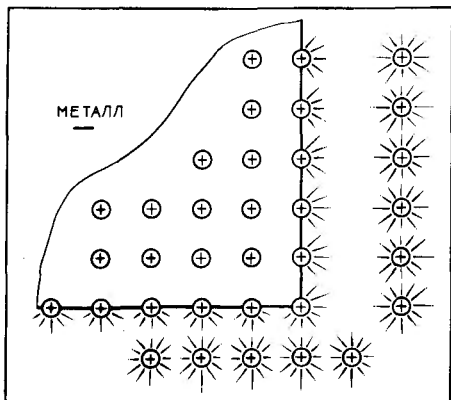
они превышают прочность кристаллической решетки, поэтому часть ионов металла оказывается перешедшей в раствор. Такой процесс, однако, не может продолжаться до полного «растворения» металла, так как в раствор переходят ион-атомы, а не электроны. Последние теперь окажутся в избытке в металле, и он получит отрицательный заряд. Этим зарядом увеличится сопротивление ион-атомов дальнейшему переходу в раствор и установится некоторая стабилизация. Металл теперь имеет определенный потенциал, а в растворе находится некоторое количество ион-атомов, окруженных молекулами воды. При этом значительная часть этих ион-атомов группируется вблизи от поверхности заряженного металла (рис. 7.2).

На этом процесс бы и закончился, если бы в растворе, окружающем металл, не присутствовали агенты, способные снять отрицательный заряд с металла, т. е. забрать с его поверхности «лишние» электроны. В качестве таких агентов могут выступать многие вещества, например ионы водорода. Если их концентрация в растворе достаточно высока, а отрицательный потенциал металла значителен, то происходит реакция  $H^+ + e = H$ ;  $2H = H_2$ . Ионы водорода, захватив электрон, превращаются в атомы водорода. Затем атомы образуют молекулы водорода ( $H_2$ ), которые объединяются в пузырьки и покидают раствор. Металл, лишенный защитного потенциала (лишенный излишка электронов),

вновь отдает свои ион-атомы в раствор, ионы водорода снова снимают излишек электронов и т. д. Происходит растворение металла с выделением водорода.

Концентрация ионов водорода в чистой воде весьма мала, но для многих металлов и она оказывается достаточной для протекания вышеописанного процесса. К таким метал-

Рис. 7-2. Гидратированные ионы металла, перешедшие в раствор, ориентируются вблизи металла.

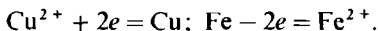


лам, растворяющимся уже в чистой воде, относятся калий, натрий, рубидий, цезий, литий и магний. Правда, для магния вода должна быть нагрета до кипения. Для других металлов необходима более высокая концентрация ионов водорода, создаваемая прибавлением какой-либо кислоты. К таким металлам относятся цинк, алюминий, железо и др.

Кроме ионов водорода, агентами, снимающими избыток электронов с металла, могут быть и другие вещества. Например, при погружении железного предмета в раствор медного купороса происходит выделение металлической меди на поверхности железа, а соответствующее количество железа переходит в раствор. Происходит как бы замена меди железом



Здесь агентом, забирающим электроны с железа, являются ионы меди, и реакцию следует изображать так:



Процесс будет протекать до тех пор, пока практически вся медь не станет металлической. Скорость этого процесса, конечно, будет замедляться с уменьшением концентрации



ионов меди в растворе и вследствие образования слоя металлической меди на поверхности железа. (Этот слой мешает контакту железа с раствором.) Однако через достаточное время система все же дойдет до равновесия, при котором в растворе останется только ничтожная концентрация ионов меди.

Достаточно мощным агентом, способствующим устранению лишних электронов с металла, является растворенный в воде кислород. Его участие в коррозионных процессах несравненно сложнее, чем простое окисление металла. Вообще, реакция прямого присоединения кислорода к металлу, например, по схемам:  $\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO}$ ;  $\text{Zn} + \text{O} = \text{ZnO}$ ;  $\text{Cu} + \text{O} = \text{CuO}$ , конечно, происходит, но не в растворах. Эти металлы всегда покрыты тончайшей пленкой окислов, которая обычно и предохраняет их от дальнейшего окисления. Лишь при высоких температурах эта окисная пленка становится недостаточной защитой и может происходить более глубокое окисление металла. Так, при накаливании железа на воздухе образуется толстый слой окалины; при достаточно долгом нагревании весь железный предмет превращается постепенно в кусок окалины. В растворе же процессы идут совершенно не так. Для их понимания нужно иметь в виду, что реальный металл является сложным конгломератом отдельных кристаллов, несколько различных по своим свойствам и составу. На рис. 7.3 дана микрофотография среза котельной стали. Ясно видны крупные кристаллы разной формы. Эти кристаллы состоят из феррита (так называемое  $\alpha$ -железо), цементита (карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), аустенита ( $\gamma$ -железо) и различных их твердых растворов — перлита, ледебурита, мартенсита и др. Котельная сталь, кроме того, содержит ряд примесей — кремний, марганец, серу, фосфор, медь, хром, ванадий, никель; все в незначительных количествах. При контакте с водой или водными растворами отдельные участки металла в разной степени отдают ионы в раствор и, следовательно, приобретают и различные потенциалы. Однако вследствие перетекания электронов от участков с более высокой их концентрацией облегчается дальнейшее растворение наиболее слабых участков металла, ускоряется протекание коррозии. Участие кислорода растворенного в воде при этом состоит в следующем:

- 1) кислород снимает лишние электроны;
- 2) устраняет тормозящие процесс ионы железа, перешедшие в раствор, окисляя их, вследствие чего они осаждают-



Рис: 7-3. Микрофотография, показывающая строение металла.

ся в виде малорастворимых гидроксидов трехвалентного железа;

3) вызывает появление электропар при неравномерной концентрации кислорода около различных участков металла.

Все эти механизмы схематически показаны на рис. 7.4.

Таким образом, растворенный в воде кислород следует отнести к весьма активным коррозионным агентам. Однако роль кислорода этим не ограничивается. Эксперименты показывают, что кислород способен и замедлять коррозию котельной стали. Это его свойство обусловлено образованием окисной пленки на поверхности металла. Такая пленка, состоящая главным образом из магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), образуется быстро при достаточно высокой концентрации растворенного кислорода; она может образоваться и при действии других сильных окислителей, например перекиси водорода, озона и т. д. Установлено также, что в присутствии электролитов окисная пленка не защищает металл от коррозии. В отсутствие же электролитов, т. е. в очень чистой воде, пленка устойчива и коррозионные процессы существенно замедляются. Следовательно, кислород, растворенный в воде,

может служить и замедлителем и активатором коррозионных процессов. Эта двойственная роль кислорода отмечалась всеми исследователями процессов коррозии. Воспользоваться пассивирующими свойствами растворенного кислорода можно, однако, лишь в тех случаях, когда вода практически лишена электролитов, т. е. является чистой

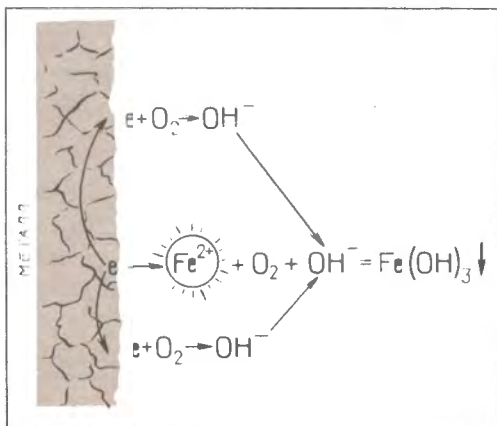


Рис. 7-4. Коррозионные процессы с участием кислорода.

H<sub>2</sub>O или близкой к тому. Поэтому пассивирующие его свойства могут быть реализованы только в тех установках, в которых питание котла осуществляется глубокообессоленной водой и нет нужды вводить в эту воду какие-либо реагенты — фосфаты, щелочи, комплексоны и т. п. Такие условия осуществимы только на ТЭС с прямоточными котлами. Там же, где питательная вода содержит электролиты и где в нее необходимо вводить различные вещества для подавления или ослабления накипеобразования в котлах (во всех этих ТЭС), кислород выступает как весьма активный коррозионный агент, удаление которого совершенно необходимо.

## 7.2. ТЕРМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Между водой и газом, например воздухом, находящимся над водой, всегда происходит обмен различными молекулами. При установившемся равновесии обмен этот совершается таким образом, что сколько вещества переходит из воды

(водного раствора) в газовую среду, столько же и возвращается из этой газовой среды обратно в воду.

Молекулы воды, участвуя в тепловом движении, имеют различные скорости. Те из них, скорость которых и по направлению и по значению оказывается достаточной, преодолевают силы взаимного притяжения других молекул и вылетают в газовое пространство. Передвигаясь по всем направлениям в этом газовом пространстве, молекулы  $H_2O$  могут вновь оказаться в водной среде. Вследствие громадного числа молекул более или менее быстро наступает статистическое равновесие, когда число молекул воды, пересекающих поверхность раздела газ — вода, становится одинаковым в обоих направлениях. Наступившее равновесие нарушается при изменении, например, температуры жидкости. При этом скорость молекул возрастает и увеличивается их количество, перешедшее поверхность раздела газ — вода. Это повышает их концентрацию в газовом пространстве (повышает давление водяных паров). Такое повышение увеличивает количество молекул, переходящих из газа в жидкость и опять наступает состояние равновесия, но уже при иных температуре и давлении.

Аналогичные состояния равновесия устанавливаются и для других компонентов газовой среды, т. е. кислорода, азота, углекислоты и других газов, входящих в состав воздуха. Каждой температуре соответствует определенная концентрация этих газов в воде при ее контакте с воздухом. И обратно, каждой температуре соответствует определенный состав газовой среды, состоящей из паров воды, кислорода, азота и других газов. При этом сумма парциальных давлений всех этих компонентов должна быть, очевидно, равна атмосферному давлению, т. е.  $1 \text{ кгс/см}^2$ ,

$$p_{H_2O} + p_{O_2} + p_{N_2} + \dots = 1 \text{ кгс/см}^2.$$

Но при повышении температуры воды парциальное давление паров, т. е.  $p_{H_2O}$ , возрастает и при  $100^\circ C$  (при кипении)  $p_{H_2O} = 1 \text{ кгс/см}^2$ . Следовательно, парциальные давления всех остальных газов при этих условиях становятся равными нулю. Нарушается равновесие между газом, находящимся в растворе, и газовой средой, что приводит к выделению газа из водного раствора — его деаэрации.

На рис. 7.5 приведен график, показывающий рост парциального давления паров воды при повышении температуры воды в открытом сосуде и постепенное понижение

парциального давления газов — кислорода и азота. При  $100^\circ\text{C}$ , т. е. при кипении воды под атмосферным давлением, пропорциональные давления этих газов равны нулю, а следовательно, и содержание их в растворе должно становиться равным нулю. Таким будет положение при установившемся равновесии. Опыт показывает, что приближение к этому со-

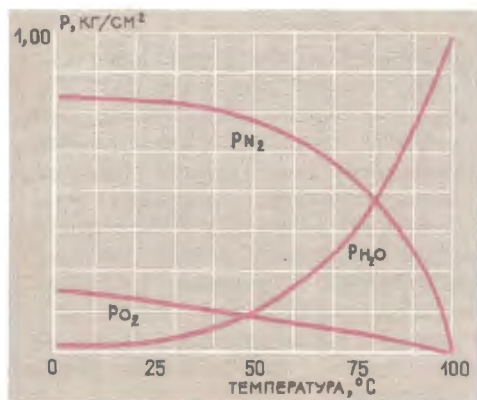


Рис. 7-5. Упругость водяного пара ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) и парциальное давление кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ ) и азота ( $P_{\text{N}_2}$ ) при разных температурах воды в открытом сосуде.

стоянию зависит от многих факторов. Если нагреть без перемешивания воду до  $100^\circ\text{C}$ , например поместив сосуд в кипящую воду, то даже через продолжительное время удаление растворенных газов из воды, налитой в этот сосуд, не закончится. Можно опустить сосуд в кипящий раствор соли. При этом температура этого солевого раствора может быть доведена до  $110^\circ\text{C}$ , но и при этих условиях выделение растворенного кислорода из воды в сосуде будет совершаться довольно долго. Однако если увеличить поверхность жидкости, например, усиленным перемешиванием, то удаление кислорода произойдет значительно быстрее. В технике применяют разбрызгивание деаэрируемой воды, перемешивание ее струей пара, барботаж пара через нагретую воду и другие приемы. Иногда применяют разрежение. Конструкция деаэратора приведена на рис. 7.6.

Для эффективного удаления газов, т. е. главным образом кислорода и углекислоты, необходимо, чтобы температура поступающей воды была близка к точке кипения при том давлении, при котором работает данный деаэратор. Количество подаваемой на деаэрацию воды не должно превышать расчетную производительность аппарата во избежание «за-

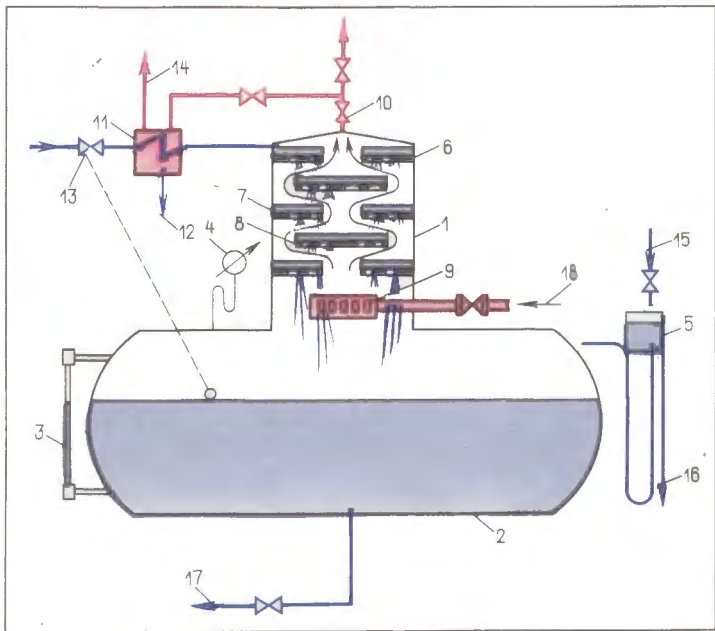


Рис. 7-6. Схема деаэратора смешивающего типа.

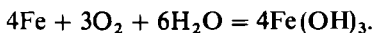
1 — деаэрационная колонка; 2 — сборный бак деаэрированной воды; 3 — водоуказательное стекло; 4 — менометр; 5 — гидравлический затвор; 6 — распределительное устройство; 7, 8 — дырчатые тарелки; 9 — распределители пара; 10, 12 — отвод выпара и сконденсировавшихся паров воды; 11 — охладитель выпара; 13, 18 — подвод питательной воды и греющего пара; 14 — выход несконденсировавшихся газов; 15 — заполнение гидрозатворов; 16 — перелив гидрозатвора; 17 — выход деаэрированной воды.

хлебывания» колонки. Количество подаваемого пара должно обеспечивать размер выпара (рис. 7.6) в пределах 0,02–0,03% количества деаэрируемой воды. Отклонения от этих условий, например уменьшение подачи пара и сокращение выпара, снижение температуры поступающей воды или перегрузка аппарата, сказывается на качестве обескислороживания — остаточное содержание  $O_2$  в деаэрированной воде повышается. Необходимо следить за состоянием распределительного устройства в колонке (головке) деаэратора. Коррозионный износ этого устройства ухудшает распределение воды, которая начинает поступать в сборный бак сплошной струей, и содержащийся в ней кислород не успевает выделиться. В некоторых конструкциях деаэраторов

подводят пар также и в сборный бак, осуществляя в нем барботаж и тем улучшая удаление газов. Хорошо работающий исправный деаэратор выдает воду с содержанием кислорода около 10—15 мкг/л.

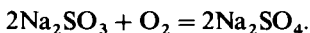
### 7.3. ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

В 20-х годах было предложено устранять растворенный в воде кислород, пропуская воду через слой стальных стружек, которые при этом корродировали и связывали кислород. Схематически протекание этого процесса можно изобразить реакцией



Однако опыт показал недостаточную эффективность этого способа удаления кислорода. Кроме того, вода при этом сильно загрязнялась окислами железа и становилась непригодной для подачи в котлы. Позже, уже в 30-х годах, был предложен сульфит натрия для связывания кислорода, а в 40-х годах для этой цели стали использовать гидразин.

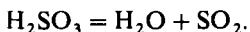
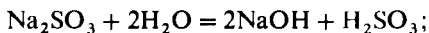
Сульфитирование питательной воды получило применение преимущественно на электростанциях низкого и среднего давлений, так как при давлении выше 60 кгс/см<sup>2</sup> сульфит натрия частично разлагается, образуя летучие вещества (SO<sub>2</sub>, сероводород и др.). При взаимодействии с кислородом сульфит натрия окисляется и образует сульфат натрия



Присадку сульфита натрия осуществляют в виде 2—10%-ного раствора при помощи насосов-дозаторов. Готовить и хранить раствор сульфита натрия следует в закрытых аппаратах, изолируя реагент от контакта с воздухом во избежание его бесполезного окисления. Расход сульфита натрия определяют из расчета дозировки: на 1 г остаточного содержания растворенного в кубометре воды кислорода 8 г сульфита натрия плюс 2 г избытка. При концентрации сульфита натрия в техническом продукте около 45% расход реагента может колебаться в пределах 4—8 г/м<sup>3</sup> питательной воды.

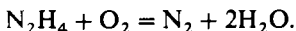
При сульфитировании повышается содержание сульфатов в воде. Так, при удалении 1 мг/л кислорода содержание сульфатов (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) возрастает на 6 мг/л. Если учесть еще необходимый избыток сульфита, то общее содержание раство-

ренных в воде веществ при сульфитировании заметно возрастает. В котлах избыток сульфата подвергается гидролизу с освобождением слабой сернистой кислоты, которая разлагается, обогащая пар  $\text{SO}_2$ :

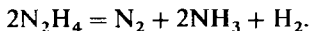


Возможен также процесс образования сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ . Оба эти вещества уносятся паром, а при его конденсации вызывают коррозию пароиспользующей аппаратуры. Следует также отметить, что реакция между сульфитом и растворенным кислородом протекает медленно. Ускоряет ее каталитически медь. Все эти обстоятельства ограничили применение сульфитирования, и в настоящее время для удаления кислорода используют обычно гидразин ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ).

Это вещество взаимодействует с кислородом по формальной реакции



В действительности реакция идет через ряд стадий, причем в качестве промежуточных продуктов образуются перекись водорода, азотистая и азотистоводородная кислоты и другие вещества. Конечными продуктами, как видно из вышеприведенной реакции, являются азот и вода. Избыток гидразина в котловой воде разлагается, образуя аммиак, азот и водород:

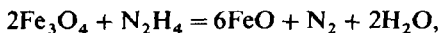
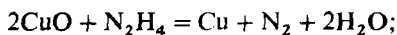


Таким образом, в противоположность сульфиту натрия разложение гидразина не дает коррозионно-опасных соединений. Чистый гидразин представляет собой жидкость, застывающую в твердое вещество при  $2^\circ\text{C}$  и кипящую при  $113,5^\circ\text{C}$ . Чистый гидразин взрывоопасен, и обычно применяют его гидрат  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , содержащий около 60–62%  $\text{N}_2\text{H}_4$  (теоретическое содержание 64%). Гидразин-гидрат, дымящаяся на воздухе жидкость плотностью  $1,03 \text{ г/см}^3$ , смешивается с водой в любых отношениях. Водные растворы показывают щелочную реакцию. Ниже приводятся следующие значения рН для растворов гидразина:

|   |      |      |      |        |
|---|------|------|------|--------|
| $\text{N}_2\text{H}_4$ , мкг/кг . . . . . | 10   | 100  | 1000 | 10 000 |
| рН . . . . .                              | 7,43 | 8,14 | 8,70 | 9,23   |



На рис. 7.7 зависимость эта показана графически; по абсциссе отложены логарифмы концентрации гидразина. Являясь сильным восстановителем, гидразин реагирует с окислами железа и меди, восстанавливая их до металла или низших окислов:



а при высокой температуре даже так:

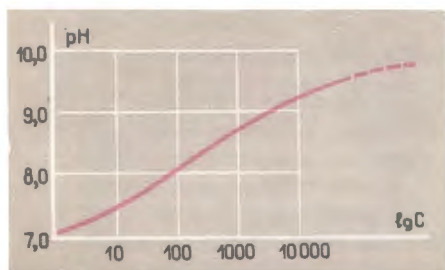
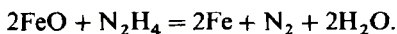


Рис. 7-7. Величина pH для чистого раствора гидразина в воде.

Вследствие этого начинать применение гидразинирования целесообразно после химической очистки всего питательного тракта. Иначе все накопившиеся в нем окислы железа и меди постепенно будут перенесены в котел.

В процессе восстановления окислов железа гидразин заметно ослабляет их выделение на поверхностях нагрева. Интенсивность железоокисного накипеобразования в присутствии гидразина в котловой воде снижается в 10–20 раз; по эксплуатационным наблюдениям реакция с кислородом при низких концентрациях реагирующих веществ, т. е. гидразина и кислорода, протекает медленно. По некоторым наблюдениям она не успевает завершиться в то время, которое необходимо для движения питательной воды от деаэратора до водяного экономайзера. Реакция ускоряется в присутствии ионов меди: несколько слабее действуют ионы хрома, марганца и железа. Величина pH в пределах от 8,5 до 10,0 несущественно отражается на скорости реакции гидразина с кислородом.

Как сам гидразин, так и его соединения, например часто применяемый сульфат гидразина, весьма ядовиты и обраще-

ние с ними требует осторожности. Не следует допускать попадания пыли гидразинсульфата в дыхательные пути и на слизистые оболочки, в особенности в глаза. Растворы гидразина надо пометать, чтобы ими не мыли руки (и, конечно, не пили их). Попадания гидразин-гидрата на кожу надо избегать, так как это вызывает дерматиты (раздражения кожи типа экземы).

## ГЛАВА ВОСЬМАЯ

# МЕХАНИЗАЦИЯ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

### 8.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

На установках подготовки воды для питания котлов выполняются такие работы и операции, как: разгрузка прибывающих на склад водоподготовительной установки реагентов; приготовление рабочих растворов; дозирование растворов реагентов в обрабатываемую воду; регулирование температуры обрабатываемой воды в заданных пределах; регулирование производительности водоподготовительной установки; продувки осветлителей; промывка механических и регенерация ионообменных фильтров.

Если регулирование производительности водоподготовительной установки еще может при некоторых условиях выполняться ручным способом, то дозирование реагентов и регулирование температуры обрабатываемой воды при современных высоких требованиях к качеству обработанной воды и высокой чувствительности осветлителей к колебаниям температуры должны осуществляться с применением надлежащих автоматических устройств. В первоначальный период развития водоподготовительных установок, когда их производительность была невелика и для ручного управления фильтрами было достаточно, как правило, 2-3 чел. в смену, в первую очередь обращалось внимание на разработку и внедрение соответствующих устройств для автоматизации дозирования реагентов и регулирования температуры воды и производительности водоочистки.

В связи с повышением параметров пара и требований к качеству питательной воды котлов, а также быстрым ростом мощности котлов и соответственно увеличением производительности водоподготовительных установок появи-

лась необходимость расширения объема их автоматизации с распространением ее не только на операции регулирования, но также на управление основным оборудованием, в первую очередь механическими и ионообменными фильтрами.

Расширение объема автоматизации водоподготовительных установок, включая управление фильтрами, отмечается в последние годы и за рубежом. Так, в США в настоящее время расширенный объем автоматизации применяется на 40% всех ионитных установок производительностью более 60 т/ч и почти на всех установках производительностью более 400 т/ч.

Своевременное отключение фильтров на регенерацию может быть обеспечено только при наличии соответствующих автоматических анализаторов качества фильтрата.

Проблема автоматизации контроля качества воды на водоподготовительных установках как у нас, так и за рубежом еще не получила законченных решений. Существующие автоматические анализаторы, например мутномеры, жесткомеры, кремнемеры и др., характеризуются в большинстве своем сложными схемами и конструкциями, недостаточно надежны в работе и требуют квалифицированного обслуживания. При отсутствии надежных анализаторов ограничиваются автоматизацией только операций по регенерации фильтров.

С целью устранения частых определений показателей качества обработанной воды в последние годы получили распространение приборы, сигнализирующие приближение момента окончания рабочего цикла фильтров. Работа этих приборов основана на измерении разности значений электропроводности фильтрата и пробы воды, отобранной непосредственно из слоя ионита на некотором расстоянии от нижнего распределительного устройства.

Возможность и целесообразность полной автоматизации водоподготовительных установок имеет место в тех случаях, когда потребитель не предъявляет повышенных требований к качеству обработанной воды и когда отклонения от этих требований в течение некоторого периода допускаются, как, например, в промышленных котельных низкого давления. Представляется также возможной полная автоматизация с применением автоматических анализаторов качества воды на предочистке в комбинированных схемах водоподготовительных установок, поскольку в случаях каких-либо откло-

нений от заданных норм качества осветленной воды окончательный эффект очистки корректируется затем ионообменными фильтрами.

Экономические результаты от автоматизации управления фильтрами определяются в основном следующими тремя факторами: 1) уменьшением численности эксплуатационного персонала; 2) интенсификацией работы автоматизированных фильтров; 3) стабилизацией технологического режима их работы.

Ощутимый эффект в уменьшении численности персонала дает максимальная механизация и автоматизация реагентно-складского хозяйства. Так, на современных мощных зарубежных электростанциях обслуживание водоочистки и ведение химконтроля осуществляют всего 7—10 чел. Что же касается значения первого фактора, то при автоматизации основного оборудования водоочисток (фильтров различного назначения), которая связана с использованием большого количества автоматических анализаторов и контрольно-измерительных приборов, возникает необходимость иметь дополнительный высококвалифицированный персонал, что может в значительной мере уменьшить (если вообще не свести к нулю) экономический эффект от сокращения сменного персонала менее высокой квалификации.

Второй из указанных факторов — интенсификация работы автоматизированных фильтров — позволяет уменьшить капитальные затраты на сооружение водоподготовительных установок путем повышения скорости фильтрования и уменьшения длительности межрегенерационных периодов, а также в результате сокращения числа устанавливаемых фильтров. Интенсификация работы ионитных фильтров возможна, по-видимому, до известных пределов и может дать ощутимый экономический эффект в первую очередь на обессоливающих установках ввиду более высокой стоимости применяемых для них ионитов.

Третий фактор — стабилизация технологического режима работы фильтров — имеет большое значение. Как известно, технологические параметры работы промышленных фильтров по отдельным рабочим циклам при ручном управлении претерпевают довольно значительные колебания. У ионитных фильтров наблюдаются изменения обменной емкости, вызываемые отступлениями от технологии проведения сменным персоналом регенерации фильтров. Могут быть нарушены такие показатели, как: интенсивность взрыхляющей

промывки ионита и ее длительность; удельный расход регенерирующего вещества; концентрация регенерационного раствора и скорость его пропуска через ионит; интенсивность отмывки ионита и ее длительность. При автоматическом выполнении указанных операций все эти показатели остаются стабильными от цикла к циклу, что в свою очередь приводит к уменьшению колебаний обменной емкости фильтров, а также к снижению расходов регенерирующих реагентов и воды для собственных нужд установки. В настоящее время не представляется пока возможным дать количественную оценку этого фактора из-за отсутствия достаточно длительного промышленного опыта эксплуатации автоматизированных водоподготовительных установок на ТЭС.

## **8.2. МЕХАНИЗАЦИЯ И АВТОМАТИЗАЦИЯ РЕАГЕНТНО-СКЛАДСКОГО ХОЗЯЙСТВА**

Этот участок эксплуатации водоподготовительных установок включает в себя разгрузку прибывающих на склад реагентов, приготовление рабочих растворов реагентов и их дозирование. Механизация разгрузки реагентов в условиях электростанций является пока затруднительной главным образом вследствие относительно небольшой потребности электростанций в реагентах для обработки воды. Даже на крупных ТЭЦ их месячные расходы редко превышают 100—150 т. При таких количествах потребляемых реагентов применение имеющихся средств механизации разгрузки эшелонов сыпучих продуктов становится нерентабельным.

Наибольшие затруднения возникают с реагентным хозяйством на предочистке. Известь, коагуляторы, магнезит доставляют преимущественно в железнодорожных вагонах, выгрузка из которых на склад и транспортировка со склада к месту приготовления рабочих растворов выполняются обычно транспортерами, а для каустического магнезита применяют пневматическую (всасывающую) выгрузку. При сухом хранении известь после камеры гашения поступает в запасные емкости, откуда насосом перекачивается по мере надобности в гидравлические мешалки. При мокром хранении известь гасится при загрузке склада, откуда известковое тесто подают в гидравлические мешалки. Все эти процессы усложняются при снабжении электростанций строительной

известью и коагуляторами низкого качества со значительным содержанием посторонних примесей.

Поваренная соль поставляется преимущественно в железнодорожных вагонах, при этом в пути следования соль обычно слеживается, а в зимних условиях Урала и Сибири смерзается. В результате этого разгрузка реагентов из вагонов в большинстве случаев выполняется с применением ручного труда. Одним из радикальных мероприятий для устранения ручной разгрузки сыпучих реагентов при относительно небольшом их потреблении является переход на контейнерную поставку реагентов или получение их в виде крепких растворов в специальной таре.

Дозирование реагентов на водоподготовительных установках электростанций осуществляется преимущественно насосами-дозаторами (серийно выпускаемыми заводом «Ригахиммаш») производительностью 10–2500 л/ч с применением предложенной ВТИ импульсной системы управления.

Заслуживают внимания разработанные МО ЦКТИ (ныне ВНИИАМ) и получившие положительную промышленную проверку схемы автоматизации разгрузки и дозирования поваренной соли и серной кислоты, показанные на рис. 8.1–8.3. Они рекомендованы для установок небольшой производительности. Особенностью этих схем является отсутствие электронасосов и концентратомеров, что упрощает обслуживание установки и повышает ее надежность. Применяется гидроэлеватор с постоянным напором эжектирующей воды и исходного раствора реагента стабильной концентрации.

Выгрузка поваренной соли из вагона на склад мокрого хранения выполняется передвижным гидротранспортером, снабженным водяным эжектором (рис. 8.1). При этом для первоначального заполнения склада предусматривается подача насосом к эжектору воды от напорной линии, а затем раствора соли из склада во избежание его разбавления. Загрузка соли на гиротранспортер, а также дробление слежавшейся и смерзшейся соли выполняется вручную. Соблюдение заданного расхода соли на регенерацию фильтра обеспечивается точным отмериванием определенного объема концентрированного раствора из мерника, сообщающегося со складом мокрого хранения соли трубопроводом, сечение которого выбирается с таким расчетом, чтобы мерник заполнялся самотеком в течение примерно 1 ч. При этом

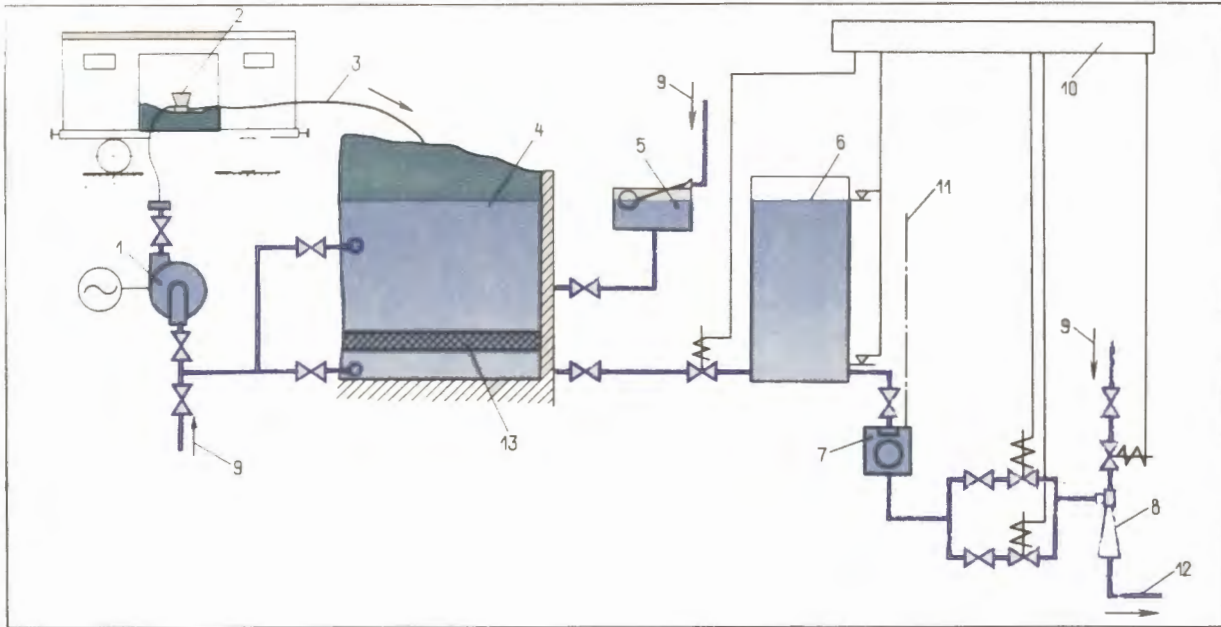


Рис. 8-1. Схема приема и хранения поваренной соли и автоматического приготовления и подачи регенерационного раствора соли.

1 — насос; 2 — передвижной гидротранспортер; 3 — гибкий шланг; 4 — склад мокрого хранения соли; 5 — бачок постоянного уровня; 6 — мерник насыщенного раствора соли; 7 — поплавковый регулятор постоянного уровня; 8 — гидроэлеватор; 9 — подача воды; 10 — панель автоматики; 11 — воздушник; 12 — подача регенерационного раствора на фильтры; 13 — дренаж.

Рис. 8-2. Схема приема и хранения кислоты или щелочи.

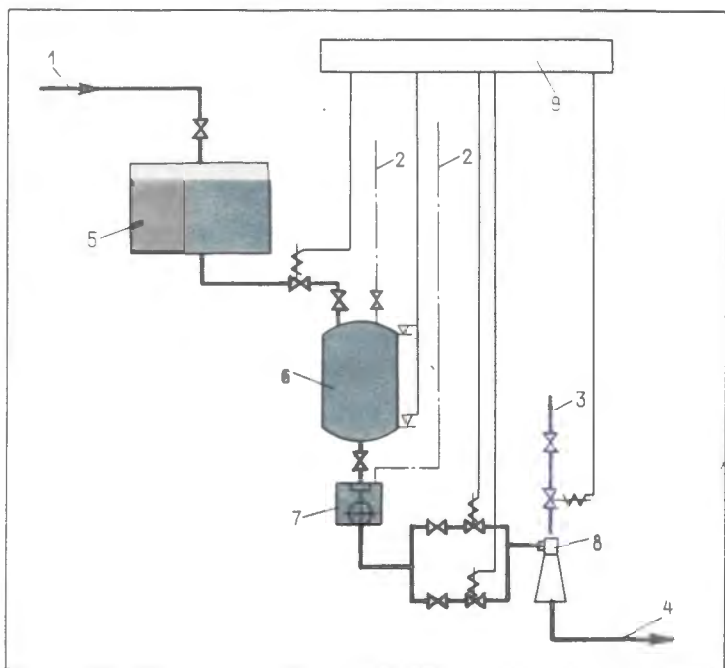
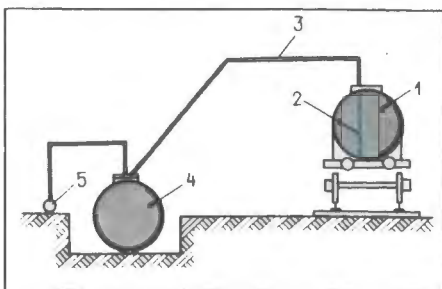


Рис. 8-3. Схема автоматического приготовления и подачи регенерационного раствора кислоты или щелочи.

1 — из бака-склада хранения крепкой кислоты или щелочи; 2 — воздушник; 3 — вода от напорной линии; 4 — подача регенерационного раствора кислоты или щелочи на фильтры; 5 — расходный бак крепкой кислоты или щелочи; 6 — бак-мерник; 7 — поплавковый регулятор постоянного уровня; 8 — гидро-элеватор; 9 — панель автоматики.



происходит глубокое осветление получаемого раствора соли благодаря фильтрованию его с очень малой скоростью (около 0,5 м/ч и менее) через загруженную соль, в толще которой образуется грязевая пленка, опускающаяся по мере растворения нижележащих слоев соли на поверхность расположенного на дне бака слоя антрацита. Мерник наполняется до тех пор, пока уровень раствора в нем не достигнет уровня раствора на складе соли, где он поддерживается постоянным при помощи поплавкового клапана. Этот точно отмеренный объем раствора соли рассчитан на одну регенерацию одного фильтра. До начала регенерации мерник автоматически отключается от склада, а после окончания регенерации также автоматически вновь подсоединяется к нему для заполнения. Автоматическое включение одного или двух всасывающих трубопроводов к гидроэлеватору позволяет подавать регенерационный раствор двумя порциями различной концентрации.

Поступающие в железнодорожных цистернах кислота и щелочь перегружаются обычно в склады-цистерны по схеме, изображенной на рис. 8.2. Как видно из этой схемы, в баке-складе 4 создается вакуум-насосом 5 разрежение, в результате чего обеспечивается опорожнение на складе железнодорожной цистерны 1 по трубопроводу 3 с сифонной трубкой 2, изготовленной из коррозионно-стойкого материала.

Мерник концентрированного раствора кислоты или щелочи (рис. 8.3) заполняется самотеком из промежуточного бака, расположенного выше мерника. Заполнение мерника прекращается, когда уровень раствора в воздушнике достигнет уровня раствора в баке. Перед началом регенерации мерник автоматически отключается от промежуточного бака, и точно отмеренный объем кислоты или щелочи подается на регенерируемый фильтр двумя порциями различной концентрации путем автоматического включения одного или двух всасывающих трубопроводов к гидроэлеватору.

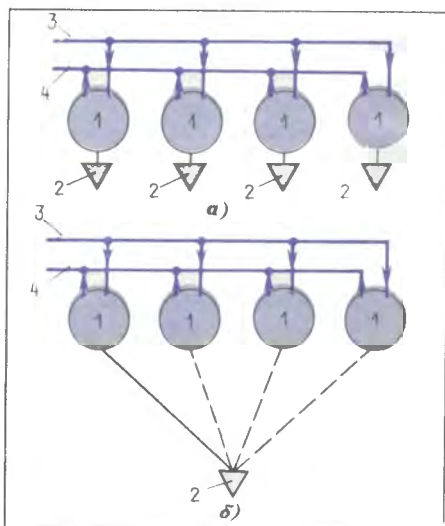
### 8.3. АВТОМАТИЗАЦИЯ ФИЛЬТРОВ

В настоящее время применяются две принципиально отличные схемы автоматизации фильтров: индивидуальная и групповая. Индивидуальная схема (рис. 8.4,а) предусматривает оснащение каждого фильтра данной группы полным

комплектom приборов автоматики, необходимых для восстановления его рабочей способности. Групповая схема (впервые предложенная и разработанная МО ЦКТИ), изображена на рис. 8.4,б. Она предусматривает установку для группы (три-четыре и более) однородных фильтров единого обезличенного комплекта приборов автоматики, ко-

Рис. 8-4. Скелетные схемы автоматизации напорных фильтров.

а — индивидуальная схема; б — групповая схема; 1 — фильтры; 2 — автоматическое устройство; 3 — исходная вода; 4 — обработанная вода.



торый по мере надобности подключается к любому фильтру данной группы для автоматического выполнения операций по восстановлению его рабочей способности. На рис. 8.4,б таким фильтром является крайний слева; при этом остальные три фильтра находятся в рабочем состоянии.

Групповая схема автоматизации предусматривает многократное использование автоматических приборов для данной группы фильтров, что является ее основной отличительной особенностью и преимуществом перед индивидуальными схемами, так как позволяет при всех условиях получать экономию капитальных затрат. Выполненные МО ЦКТИ ориентировочные подсчеты для водоподготовительных установок производительностью 200—600 м<sup>3</sup>/ч показывают, что капитальные затраты на автоматизацию фильтров составляют для индивидуальной системы 10—15%, а для групповой системы 3,5—5% общей стоимости установки.

При ионировании воды ионитные фильтры могут включаться как по параллельной, так и по блочной схемам (рис. 8.5). В первом случае исходная вода подается из общего коллектора к каждому фильтру данной группы, так же как и фильтрат от этих фильтров собирается в соответствующий коллектор.

При блочном способе включения фильтров в состав каждого блока входит по одному фильтру соответствующей ступени ионирования, что обеспечивает полный цикл обработки воды по выбранной схеме.

К основным достоинствам блочного способа относятся: меньшие затраты на автоматизацию; меньшие удельные расходы реагентов благодаря последовательному пропуску регенерирующих растворов через одноименные фильтры второй и первой ступеней ионирования; упрощение химического контроля; повышение надежности эксплуатации из-за отсутствия влияния проскока ионов в одном из фильтров на качество обработанной воды.

Недостатками блочного способа являются: увеличение общего числа оборудования установки (декарбонизаторов, баков, насосов и др.); некоторое увеличение потребности ионитов для обеспечения расчетной длительности фильтроцикла цепи обессоливания; меньший коэффициент использования обменной емкости ионитов из-за более длительной регенерации цепи обессоливания, а также возможной различной степени снижения обменной емкости ионитов в процессе их длительной эксплуатации.

По-видимому, обе схемы имеют области оптимального применения, что подтверждается зарубежным опытом. В МО ЦКТИ разрабатывается схема, обладающая преимуществами параллельной и блочной схем включения фильтров. Однако такая блочно-модульная система должна предусматривать изготовление водоподготовительного оборудования, особенно при крупносерийном поточном изготовлении, на специализированном заводе, который сможет делать стандартные взаимозаменяемые блоки корпусов фильтров и согласованные с ними блоки трубопроводов и арматуры. Это должно улучшить условия изготовления и монтажа водоподготовительного оборудования, позволит создать универсальную блочно-модульную систему управления и решит сложный вопрос комплектной поставки автоматизированного оборудования при различных технологических схемах водоподготовки.

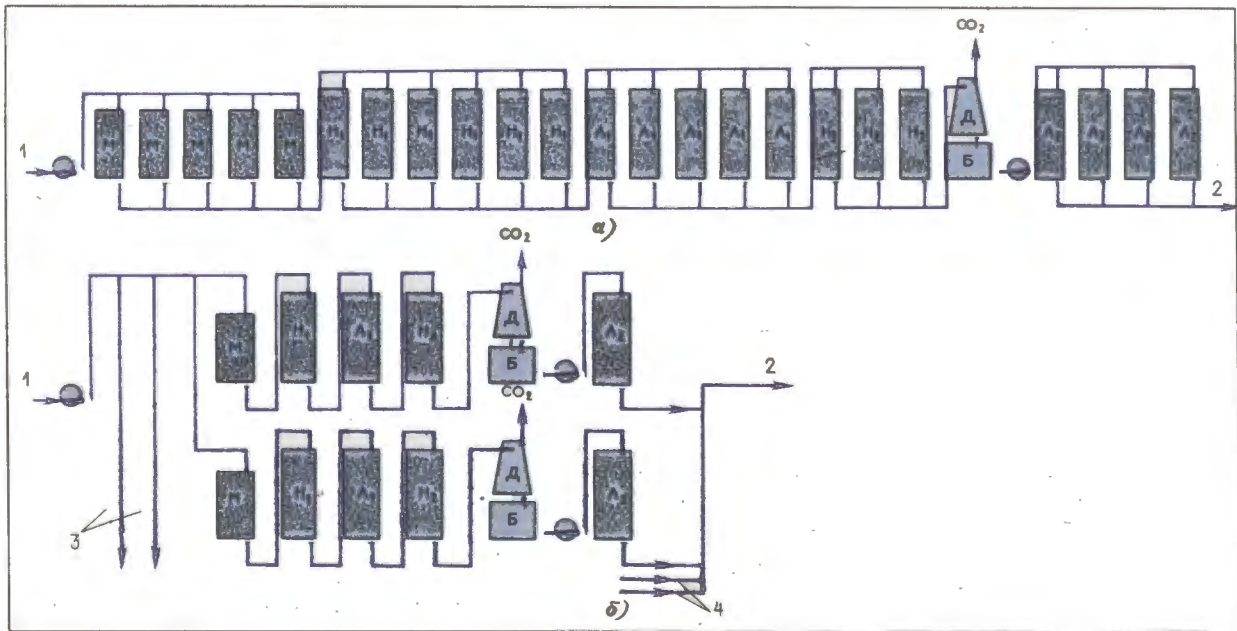


Рис. 8-5. Принципиальные схемы выполнения ионитной части водоочистки.

*а*—параллельная; *б*—блочная; 1—осветленная вода; 2—обработанная вода; 3—к последующему блоку; 4—от последующих блоков; *М*—механический фильтр; *H*<sub>1</sub> и *H*<sub>2</sub>—*H*-катионитные фильтры первой и второй ступеней; *A*<sub>1</sub> и *A*<sub>2</sub>—анионитные фильтры первой и второй ступеней; *Д*—декарбонизатор; *Б*—промежуточный бак.

В США рекламируется полностью автоматизированный безарматурный механический фильтр, принципиальная схема которого представлена на рис. 8.6. По мере осветления воды (рис. 8.6,а) уровень ее в трубопроводе для промывки фильтра постепенно поднимается вследствие увеличения сопротивления фильтрующего материала и повышения давления над ним. По достижении в этом трубопроводе наивысшего уровня начинает работать сифон и фильтр автоматически переводится на промывку путем поступления промывной воды из емкости над фильтром снизу вверх через фильтрующий материал. При этом в трубопровод для промывки частично поступает также исходная вода (рис. 8.6,б). Когда уровень промывной воды достигнет конца трубки, прерывающей сифон в промывочном трубопроводе, промывка фильтра автоматически прекращается и вновь начинается рабочий цикл осветления воды.

В ВОДГЕО была предложена аналогичная схема для группы безарматурных напорных механических фильтров, обслуживаемых одним промывным баком. Для одного такого фильтра показана схема на рис. 8.7. Осветляемая вода, пройдя распределитель и воздухоотделитель 2, поступает по трубопроводу 3 через гидравлический затвор 4 и трубопровод 5 в напорный фильтр 1. Фильтрат по трубопроводам 6 и 12 поступает сначала в промывной бак 8, после заполнения которого вода через сборный лоток 7 и трубопровод 13 направляется в бак осветленной воды. Далее, так же как у описанного выше фильтра, происходит постепенное заполнение сифона 9, свободный конец которого снабжен плавающим клапаном 11, открывающимся по достижении высоты столба воды над ним 2 м, после чего начинается промывка фильтра. Прекращение промывки происходит после опорожнения бака 8 и разрыва сифона 9 трубкой 10.

По расчетам ВОДГЕО для группы из пяти механических фильтров диаметром 3 м требуется промывной бак емкостью 15 м<sup>3</sup>, а производительность установки при скорости фильтрования 6 м/ч составит 210 м<sup>3</sup>/ч. При этом для промывки каждого фильтра частично используется фильтрат всех остальных работающих фильтров. Дальнейшее изучение работы автоматических безарматурных механических фильтров позволит определить целесообразность и оптимальные условия их применения: качество исходной воды, критическую потерю напора, расход воды на промывку и т. д.

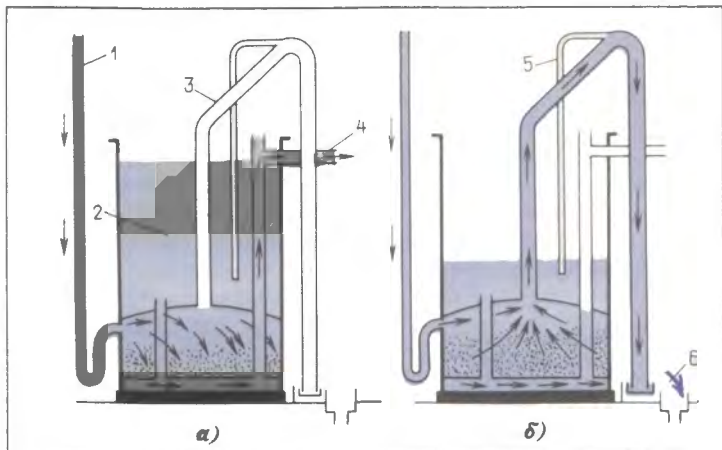
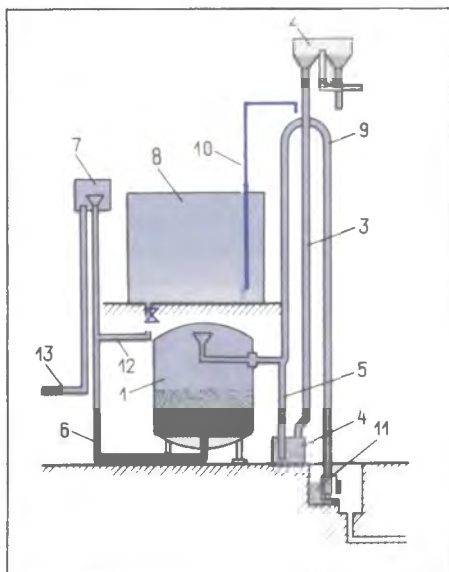


Рис. 8-6. Принципиальная схема безарматурного механического фильтра (США) непрерывного действия.

*a* — осветление; *б* — промывка; 1 — вход сырой воды; 2 — бак промывной воды; 3 — сифон для отвода промывной воды; 4 — выход осветленной воды; 5 — прерыватель сифона; 6 — в дренаж.

Рис. 8-7. Принципиальная схема безарматурного механического фильтра непрерывного действия.



В СССР вопросами автоматизации водоподготовительных установок занимаются многие организации, в том числе: научно-исследовательские институты (ВТИ, МО ЦКТИ), проектные организации (Теплоэлектропроект, ВНИПИэнергопром), монтажные и наладочные организации (Союзтехэнерго, химслужбы и др.). Все эти организации ищут оригинальные пути решения поставленной задачи, что несомненно имеет свои положительные стороны. В то же время это затрудняет создание унифицированных систем автоматизации и их комплектного изготовления и поставки.

К настоящему времени водоподготовительные установки даже мощных блочных КЭС и ТЭЦ все еще слабо механизированы и недостаточно автоматизированы. Основные причины создавшегося положения следующие: Минэнерго-маш поставляет водоподготовительное оборудование неавтоматизированным и к тому же недостаточно приспособленным для автоматизации (трубопроводы, арматура, приборы); отсутствует серийное изготовление дистанционно управляемой запорной и регулирующей арматуры требуемых параметров и условий работы (агрессивная среда); Минприбор не выпускает комплектные серийные системы автоматического управления водоподготовительными установками; Минхимпром выпускает слабоосновные аниониты, которые не допускают значительного увеличения скорости фильтрования, что делает недостижимой возможность форсированного режима ионитного обессоливания воды без увеличения персонала; склады реагентов для средней полосы России и Сибири часто проектируются открытыми; Минхимпром поставляет электростанциям реагенты низкого качества, что затрудняет осуществление механизации реагентно-складского хозяйства и снижение численности обслуживающего персонала. Вместо порошковой (реагентной) извести поставляется строительная; жидкие реагенты — серная кислота, каустик, аммиак и др. — поступают резкопеременного качества, не всегда соответствуют ГОСТ, что чрезвычайно усложняет автоматизацию приготовления и дозирования растворов этих реагентов.

В настоящее время комплексно автоматизированы при участии МО ЦКТИ, ВТИ и Союзэнергоавтоматики Конаковская и Молдавская ГРЭС, ТЭЦ Волжского автозавода в г. Тольятти. В последнее время силами ряда организаций (ХО ТЭП, Союзтехэнерго) осуществляется автоматизация водоочисток Рязанской и Запорожской ГРЭС, Костромской

ТЭЦ-2 и др. Для многих электростанций проекты автоматизации переделываются иногда полностью, при этом затраты на автоматизацию возрастают на 10–12%, а с учетом переделок по месту достигают 25% и более стоимости водочистки. При этих условиях автоматизация, как правило, не дает существенного экономического эффекта.

#### **8.4. ИОНИТНЫЕ ФИЛЬТРЫ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ**

Для водоподготовительных установок большой производительности, когда число фильтров различного назначения достигает нескольких десятков, а общее количество аппаратов составляет более 100 шт., особенно актуальным становится положительное разрешение проблемы создания аппаратов большой единичной производительности (см. гл. 4, 5). При наличии высокопроизводительной аппаратуры значительно сократятся капитальные затраты на сооружение водоподготовительных установок (в том числе и на их автоматизацию), упростится их эксплуатация и увеличится надежность действия приборов автоматики.

Перспективным направлением в создании водоподготовительной аппаратуры и установок большой единичной производительности является метод непрерывного фильтрования (механического и ионообменного).

Технология непрерывного ионирования воды впервые была осуществлена (1965 г.) после длительных лабораторных и промышленных исследований японской фирмой Asahi. Аналогичные установки были затем разработаны и внедрены фирмами Craver (США) и Degremont (Франция). В настоящее время на зарубежных ТЭС эксплуатируется около 200 крупных ионитных установок непрерывного действия.

В настоящее время применяют три основных принципа непрерывного ионирования: 1) с пульсирующим перемещением компактного (зажатого) ионитного слоя (фирма «Асахи»); 2) с непрерывным движением псевдооживленного (взвешенного) слоя ионита (контакторы Хиггинса); 3) с постоянным перемещением гидравлически зажатого (компактного) слоя ионита (истинно-непрерывные фильтры фирмы «Авко»). На действующих в энергетике установках применяется преимущественно первый способ (фирмы «Асахи»).



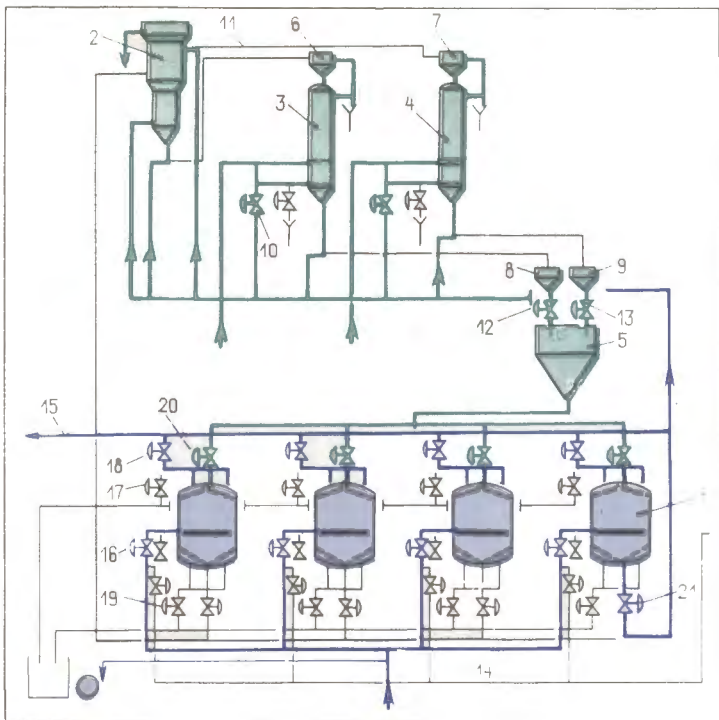


Рис. 8-8. Схема ионитной установки непрерывного действия пульсирующего типа с подвижным ионитным слоем смешанного действия.

1 — фильтр смешанного действия; 2 — разделительно-промывочная колонка; 3, 4 — регенерационная колонка катионита и анионита; 5 — бункер отрегенированной ионитной смеси; 6, 7 — приемные бункера промытых катионита и анионита; 8, 9 — приемные бункера отрегенированных катионита и анионита; 10, 12, 13, 16—21 — автоматические клапаны; 11 — трубопроводы отмытых ионитов; 14 — трубопровод обрабатываемой воды; 15 — трубопровод обработанной воды.

На рис. 8.8 дана принципиальная схема такого рода обессоливающей установки.

Расход воды на собственные нужды в установках непрерывного ионирования значительно меньше, чем на установках с неподвижным слоем равной производительности. Здесь каждая колонна непрерывно сбрасывает небольшие количества воды; при этом все переливы и сбросы, исключая отработавший регенерационный раствор, могут быть использованы повторно.

По данным США капитальные затраты на сооружение установок непрерывного ионирования примерно на 30–40% ниже, чем для аналогичных по производительности обессоливающих установок обычного типа. Эта экономия достигается сокращением затрат на ионообменные смолы, оборудование, арматуру и строительство производственных помещений. Уменьшаются также эксплуатационные расходы на реагенты, собственные нужды и на нейтрализацию регенерационных стоков. Так, на одной ТЭС в США за 4 года работы установки производительностью 910 т/ч (при солесодержании исходной воды 170–230 мг/л и кремнесодержании 4–8 мг/л) полученная экономия в эксплуатационных расходах составила 609 тыс. дол., т. е. около 150 тыс. дол/год.

В СССР проводятся исследовательские и проектно-конструкторские работы по созданию установок непрерывного ионирования, которые пока ограничиваются опытными полупромышленными образцами.

## ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

# ВОДНЫЙ РЕЖИМ КОТЛОВ

### 9.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Генераторами пара на современных ТЭС являются паровые котлы различных конструкций. Они отличаются топочными устройствами, приспособленными для сжигания того или иного топлива — газа, мазута, углей, иногда древесных отходов, торфа, горючих сланцев и т. д. В зависимости от вида топлива, его калорийности, содержания в нем влаги и золы, свойств этой золы, в частности ее плавкости, komponуются и поверхности нагрева котла, приспособляется и его конструкция. Однако для вопросов, рассматриваемых в данной книге, наиболее существенны не эти конструктивные отличия.

Подготовка питательной воды и водно-химические режимы определяются основным, принципиальным различием между барабанными и прямоточными котлами. В котлах барабанного типа, более точно называемых котлами с многократной циркуляцией котловой воды, пар образуется из определенного объема воды, заполняющий барабан, экранные и кипяильные трубы котла и находящейся в непрерывной циркуляции. Схематически такой котел представ-

лен на рис. 9.1. В барабан котла 1 подается питательная вода 2, где она смешивается с водой, циркулирующей в системе котла, — котловой водой. Циркуляция осуществляется так: по опускным необогреваемым трубам 3 котловая вода опускается в коллекторы 5, из которых по экранным обогреваемым трубам 4 в виде пароводяной сме-

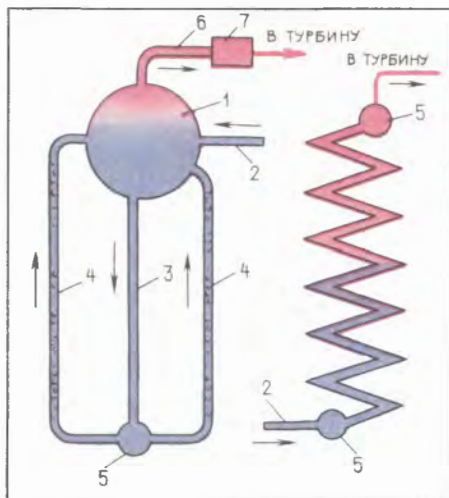


Рис. 9-1. Схема барабанного и прямоточного котлов

си возвращается в барабан. В нем происходит отделение пара от воды. Пар 6 покидает барабан, направляясь в пароперегреватель 7 и далее в турбину, а вода продолжает циркулировать. Это движение воды по замкнутому контуру обусловлено разностью плотностей пара и воды. Опускные трубы заполнены водой, а экранные — более легкой пароводяной смесью. Это и создает тот движущий напор, который приводит котловую воду в описанное движение. В некоторых конструкциях барабанных котлов осуществляется принудительная циркуляция специальным насосом.

Наличие котловой воды создает ряд возможностей, упрощающих подготовку питательной воды для барабанных котлов. Действительно, поскольку в котловой воде могут находиться в растворенном состоянии многие примеси природных вод, подготовка питательной воды для таких котлов должна заключаться в удалении из нее лишь тех соединений, растворимость которых в котловой воде мала. Более того, замечено, что эти малорастворимые в котловой воде

вещества могут при известных условиях выделяться на поверхностях нагрева, образуя накипь, а при других условиях выделяться в виде отдельных частиц, образуя шлам. Создавая в котловой воде условия, благоприятствующие выделению малорастворимых веществ в виде шлама, можно тем самым несколько снизить требования к качеству питательной воды барабанных котлов. Котловая вода является средой, в которой можно создавать условия, наиболее благоприятные для предотвращения коррозии металла.

Таким образом, котловая вода в барабанных котлах является: аккумулятором различных примесей питательной воды; средой для протекания процессов осаждения в виде шлама малорастворимых соединений, не удаленных из питательной воды; водяным объемом, воспринимающим колебания состава питательной воды; средой для создания наиболее благоприятных условий с целью ослабления или предотвращения коррозионных процессов. Накапливающиеся в котловой воде как в растворенном состоянии, так и в виде шлама примеси удаляются из котла путем непрерывного и периодического выпуска части котловой воды, т. е. путем организации так называемых продувок — непрерывной и периодической. Изменением этой продувки можно регулировать концентрацию примесей в котловой воде. Все эти соображения рассматривались ранее как явное и неоспоримое преимущество котлов барабанного типа над прямоточными котлами. Принципиальная схема прямоточного котла показана на рис. 9.1,б.

Питательная вода, проходя по трубам этого котла, полностью превращается в пар, который и покидает котел. В нем, следовательно, отсутствует котловая вода, а вещества, растворенные в питательной воде, независимо от их растворимости должны выделиться из раствора, поскольку растворитель — вода полностью превращается в пар. Таким образом, различие между барабанными и прямоточными котлами может быть выражено уравнениями баланса, рабочей среды и растворенных в ней веществ. Баланс рабочей среды для барабанного котла:

$$D_{п.в} = D_{п} + D_{пр};$$

для прямоточного

$$D_{п.в} = D_{п},$$

где  $D_{п.в}$  — количество питательной воды, поступающей в котел;  $D_{п}$  — количество пара, покидающего котел;

$D_{пр}$  — количество продувочной воды, которой нет для прямоточных котлов.

Для растворенных веществ могут быть составлены аналогичные выражения:

$$C_{п.в}D_{п.в} = C_{п}D_{п} + C_{к.в}D_{пр} + R;$$

$$C_{п.в}D_{п.в} = C_{п}D_{п} + R,$$

где  $C_{п.в}$ ,  $C_{п}$ ,  $C_{к.в}$  — концентрации растворенных веществ соответственно в питательной воде, паре и котловой воде;  $R$  — количество вещества, оседающее в системе котла.

Для барабанных котлов как количество веществ, уносимых паром, так и значение  $R$  могут быть существенно уменьшены продувкой. В прямоточном котле такой возможности нет; в нем все количество поступающих с питательной водой веществ или покидает котел с паром, или оседает в системе котла. Очевидно, что для прямоточного котла  $C_{п.в}$  должна быть очень мала, т. е. эти котлы следует питать особо чистой водой.

В начале 30-х годов эти различия между барабанными и прямоточными котлами представлялись весьма существенными. Однако необходимость повышения параметров пара постепенно заставила и для барабанных котлов высокого давления применять весьма чистую питательную воду. Таким образом, различия между этими типами котлов в отношении водно-химических режимов стали гораздо менее значительными. На то обстоятельство, что требования к качеству питательной воды для барабанных котлов будут повышаться и приближаться к требованиям, предъявляемым к питательной воде прямоточных котлов, указывал еще Л. К. Рамзин. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить современные нормы ПТЭ для питательной воды этих котлов (табл. 9.1). Лишь для барабанных котлов, работающих при давлении до  $120 \text{ кг/см}^2$ , допускается применение питательной воды, содержащей растворимые соли натрия. Для котлов более высокого давления используется только глубокообессоленная вода. Чем же вызвано такое сближение требований к качеству питательной воды? Главной причиной этого является то обстоятельство, что растворимость различных веществ в водяном паре увеличивается с повышением его плотности. Вследствие этого вещества, поступающие в котел с питательной водой, распределяются между котловой водой и паром. Коэффициент этого распределения, т. е.  $a = C_{п}/C_{к.в}$ , зависит от значения  $\gamma_{в}/\gamma_{п}$ , т. е. от отношения

**Нормы качества питательной воды (максимально допустимые содержания примесей)**

| Показатель                                     | Прямоточные котлы | Барабанные котлы высокого давления |
|--|-------------------|------------------------------------|
| Жесткость, мкг-экв/л                           | 0,2               | 1,0                                |
| Растворенный кислород перед деаэратором, мкг/л | 30                | 30                                 |
| pH   | $9,1 \pm 0,1$     | $9,1 \pm 0,1$                      |
| Содержание гидразина, мкг/л                    | 20–60             | 20–60                              |
| Кремнекислота, мкг/л                           | 15                | 120                                |
| Натрий, мкг/л                                  | 5                 | Не нормируется                     |
| Железо, мкг/л                                  | 10                | 20                                 |
| Медь, мкг/л                                    | 5                 | 5                                  |
| Нефтепродукты, мг/л                            | 0,1               | 0,3                                |

плотностей воды ( $\gamma_v$ ) и пара ( $\gamma_n$ ) при данных параметрах, конкретно при данном давлении. По материалам, опубликованным М. А. Стыриковичем в 1954 г., между этими величинами существует зависимость:

$$a = \frac{C_n}{C_{к.в}} = \left[ \frac{\gamma_n}{\gamma_v} \right]^n \quad \text{или} \quad \lg a = n \lg \left( \frac{\gamma_n}{\gamma_v} \right).$$

В логарифмических координатах эта зависимость для различных веществ выражается прямыми с разными угловыми коэффициентами (рис. 9.2). Например, при давлении  $120 \text{ кгс/см}^2$   $\gamma_v/\gamma_n \approx 10$  (точнее, 9,6). При этом отношении плотностей коэффициенты распределения для  $\text{SiO}_2$  около  $10^{-2}$ , для едкого натра около  $10^{-4}$  и для хлористого натрия  $6 \cdot 10^{-5}$ . Это означает, что содержание этих веществ в насыщенном паре будет меньше их содержания в котловой воде в 100 раз для кремнекислоты, в 10 000 раз для  $\text{NaOH}$  и почти в 17 000 раз для  $\text{NaCl}$ . Значит, если в котловой воде концентрация  $\text{NaCl}$  будет даже 1000 мг/л, то в насыщенном паре содержание растворенного  $\text{NaCl}$  будет не более 0,06 мг/кг\*. Иным будет положение для  $180 \text{ кгс/см}^2$ ; при этом  $\gamma_v/\gamma_n \approx 4,3$  (точнее, 4,31). Теперь для  $\text{SiO}_2$  коэффициент равен  $8 \cdot 10^{-2}$ , а для

\* Концентрации веществ в паре выражаются в пересчете на килограмм пара, точнее, на литр конденсата этого пара. Концентрации в водных растворах правильнее выражать в пересчете на литр.

NaCl около  $2 \cdot 10^{-3}$ . Значит, при той же концентрации хлористого натрия в котловой воде в паре будет уже не 0,05 мг/кг, а 2,0 мг/кг. Для кремниевой кислоты при ее содержании в котловой воде 5 мг/л при 120 кгс/см<sup>2</sup> в паре будет около

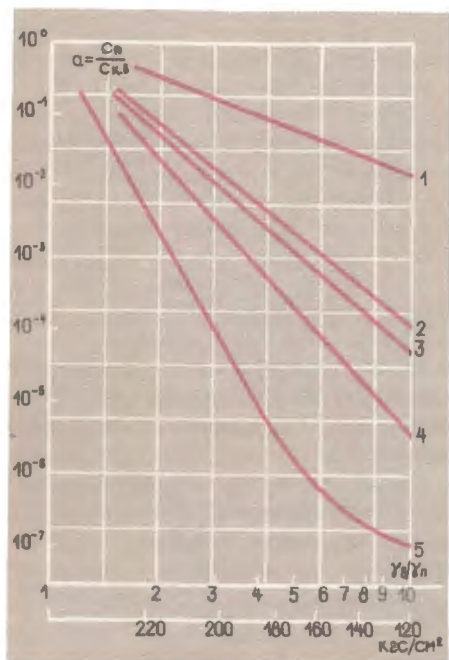


Рис. 9-2. Зависимость коэффициента распределения вещества между паром и водой от плотностей этих сред. 1 - 5 - соответственно для SiO<sub>2</sub>, NaOH, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (по данным ряда исследователей).

0,05 мг/кг, а при 180 кгс/см<sup>2</sup> - 0,4 мг/кг, т. е. в 8 раз больше. Эти расчеты убедительно показывают, что и для барабанных котлов высокого давления необходима весьма чистая питательная вода.

Собственно по некоторым примесям, например по кремниевой кислоте, избирательный унос ее с паром ощущается в барабанных котлах, работающих и при 120 кгс/см<sup>2</sup>.

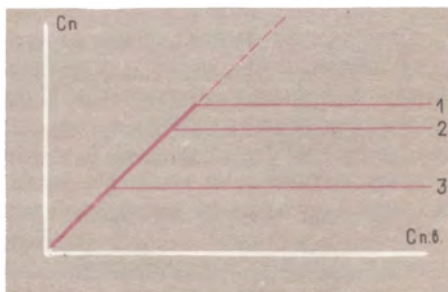
## 9.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЫ В ПРЯМОТОЧНЫХ КОТЛАХ

Тот факт, что водяной пар способен растворять такие вещества, как SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HBO<sub>2</sub> и многие соединения натрия, калия, лития и даже щелочноземельных металлов, был уста-

новлен еще в прошлом столетии в России в Горном Институте (Петербург). Однако эти работы наших соотечественников как-то ускользнули от внимания энергетиков, и в 40-е годы шли оживленные дебаты по этому вопросу.

Многие полагали, что повышенный унос с паром некоторых компонентов котловой воды обусловлен их концентрированием в поверхностном слое жидкости. Привлекались и другие механизмы для объяснения этого явления. Определенность была достигнута после проведения специальных экспериментов на опытном прямоточном одновитковом котле, проводившихся Ф. Г. Прохоровым, Ю. О. Нови и

Рис. 9-3. Усредненные зависимости качества пара ( $C_p$ ) от концентрации вещества в питательной воде ( $C_{п.в}$ ), полученные для однотрубного (одновиткового) опытного прямоточного котла.



Н. Г. Пацуковым по прямому указанию Л. К. Рамзина, и после ряда детальных исследований, выполненных под общим руководством М. А. Стыриковича.

Эксперименты на опытном прямоточном котле велись по такой схеме: готовилась питательная вода для этого котла, представляющая монораствор какой-либо соли. При работе котла на этом растворе проводились анализы пара за котлом, а по окончании эксперимента определялось количество вещества, оставшееся в котле.

Концентрация вещества в питательной воде изменялась от опыта к опыту. Зависимости качества пара, т. е. концентрации данного вещества в паре, от концентрации его в питательной воде для всех изучавшихся веществ имели вид, показанный на рис. 9.3. На нем даны усредненные зависимости для хлористого натрия 1, хлористого кальция 2 и сернокислого натрия 3. Для всех этих веществ наблюдалось одно и то же явление. При низких концентрациях питательной воды концентрация вещества в паре практически была равна его концентрации в питательной воде, следовательно, все вещество переходило в пар. Однако по достижении некоторой



концентрации положение резко изменяется; пар при дальнейшем увеличении концентрации питательной воды сохраняет постоянную концентрацию, характерную для каждого вещества и для параметров пара ( $t$ , °C, и  $p$ , кгс/см<sup>2</sup>). Избыток же вещества задерживается в системе котла. Такую зависимость  $C_p$  от  $C_{п.в}$  можно объяснить, приняв, что пар способен растворять вносимое в котел вещество. Когда пар становится насыщенным раствором данного вещества, его избыток остается в котле, а пар сохраняет постоянную концентрацию, отвечающую растворимости данного соединения в паре данных параметров. Как видно из рис. 9.3, растворимость сернистого натрия в паре значительно ниже растворимости хлористых солей натрия и кальция.

Эти опыты выполнялись на одновитковом (однотрубном) прямоточном котле, специально созданном для проведения различных экспериментов. В реальных многовитковых прямоточных котлах столь четкой зависимости  $C_p$  от  $C_{п.в}$  не наблюдается. Это объясняется, во-первых, многокомпонентностью питательной воды реальных прямоточных котлов, а также и пульсацией переходной зоны. На это обстоятельство было указано Ю. О. Нови. Дело в том, что в прямоточных котлах докритического давления существовала область, где заканчивалось испарение последних остатков воды и далее начиналась уже зона перегрева пара. Эта пограничная область и называлась переходной зоной. В ней обычно и происходило отложение солей. Но положение этой зоны может быть строго фиксировано только в одновитковом прямоточном котле. В реальных же промышленных многовитковых котлах эта зона вследствие пульсации потоков не стабильна. Попеременно эта зона то оказывается в области перегрева, то напротив омывается каплями еще не испарившейся влаги. При этом происходит растворение тех компонентов, которые способны быстро растворяться в воде. Этими компонентами являются соединения натрия, вследствие чего четкая картина, представленная на рис. 9.3, полученная Ф. Г. Прохоровым в опытах на одновитковом агрегате, в реальных прямоточных котлах «смазывается». Практически все натриевые соединения поступают в пар прямоточного котла и уносятся в турбину. При сверхкритических параметрах исчезает различие между водой и паром; среда в любой точке котла однофазна. Исчезает и зона перехода. Это обстоятельство облегчает возможность перехода в пар (растворения в нем) для многих примесей питательной

воды, таких как окислы меди, соединения цинка, некоторые формы окислов железа и т. д. Все это заставляет повышать требования к качеству питательной воды прямоточных котлов (см. табл. 9.1).

Как уже было отмечено, различные примеси в питательную воду прямоточных котлов, обычно устанавливаемых на число конденсационных ТЭС, поступают с добавочной водой, с присосами охлаждающей воды в конденсаторах паровых турбин и вследствие коррозионных процессов конструкционных материалов. Добавочная вода обрабатывается по схеме глубокого обессоливания, часто с предварительной коагуляцией или известкованием с коагуляцией.

Для устранения солей, попадающих в питательную воду с присосами охлаждающей воды, на ТЭС с прямоточными котлами имеются дополнительные обессоливающие установки (на блочных ТЭС они сокращенно обозначаются БОУ), через которые проходит вся питательная вода, т. е. смесь конденсата турбин с добавочной водой и конденсатами подогревателей.

На таких установках в качестве устройств для задержания продуктов коррозии, содержащихся в питательной воде, на отечественных ТЭС СКД применяли в последние годы намывные целлюлозные фильтры (по проекту МО ЦКТИ и ТКЗ). Такие фильтры снабжены специальными фильтровальными элементами, на которые подается приготовленная надлежащими устройствами целлюлозная пульпа. На многих ТЭС применяли в этих же условиях сульфугольные фильтры, загруженные сульфуголем с диаметром зерен 0,5 — 1,2 мм при высоте слоя 0,8 — 1,5 м и скорости фильтрования до 30 м/ч. Опыт эксплуатации ряда конденсатоочисток на ТЭС СКД свидетельствует о том, что остаточные концентрации окислов железа в конденсатах, очищенных в сульфугольных и в намывных целлюлозных фильтрах, практически одинаковы. Однако эксплуатация намывных целлюлозных фильтров является более сложной, дорогой и менее надежной, требующей к тому же дополнительных устройств для приготовления целлюлозной пульпы. Поэтому некоторые электростанции предпочитают в схемах конденсатоочисток применять сульфугольные фильтры.

За последнее десятилетие на зарубежных ТЭС получили распространение для конденсатоочисток намывные ионитные фильтры (НИФ) с фильтрующей средой из порошкообразной смеси, состоящей из сильноокислотного катиони-

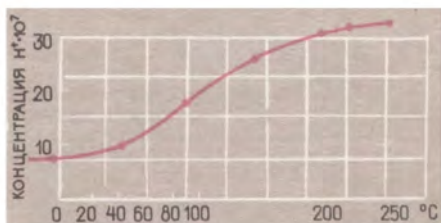
та и сильноосновного анионита. По своей конструкции НИФ аналогичны намывным целлюлозным фильтрам, однако фильтрующие элементы в них имеют иное конструктивное оформление. В НИФ совмещаются такие процессы очистки конденсата, как обессоливание, обескремнивание, обезжелезивание и удаление грубодисперсных и коллоиднодисперсных примесей. При большой скорости обмена ионов можно применять фильтрующие слои толщиной 5–20 мм, достигая при этом высокого использования обменной емкости смеси ионитов. При этом следует отметить простоту оборудования, небольшие капитальные затраты, малые потери напора обрабатываемого конденсата, быстроту операций по замене фильтрующего слоя (15–30 мин), отсутствие регенерации ионитов с использованием кислоты и щелочи и нейтрализации сбросных вод. На основе проведенных в 1978 г. отечественными организациями лабораторных и полупромышленных испытаний по использованию для НИФ ионитов марок КУ-2 и АВ-17 намечается организация производства НИФ.

Весьма радикальным и эффективным устройством для удаления из питательной воды и ее составляющих грубо- и коллоиднодисперсных продуктов коррозии всех элементов оборудования явилась разработанная и успешно внедренная на ряде западноевропейских ТЭС и АЭС фирмой Kraftwerk Union AG (ФРГ) оригинальная конструкция электромагнитного фильтра (ЭМФ). Фильтр представляет собой цилиндрический корпус из немагнитной стали, наполовину заполненный шариками диаметром 6–8 мм, изготовленными из ферромагнитного железоникелевого сплава с высотой слоя 700–1000 мм. Корпус фильтра заключен в электромагнитную катушку, за счет которой в загрузке фильтра создается магнитное поле. Очищаемая среда движется снизу вверх со скоростью до 1000 м/ч, при этом шарики задерживаются расположенной над ними сеткой. Потеря напора в ЭМФ 10–12 м вод. ст.; железоемкость фильтра по данным фирмы 2 г/кг шариковой загрузки. При начальной концентрации окислов железа в конденсате 15–20 мкг/л эффект обезжелезивания достигает 90 %. Удаление задержанных фильтром продуктов коррозии осуществляется снятием с фильтра магнитного поля выключением электрического тока в обмотке катушки и проведением водной промывки шариков снизу вверх в течение не более 20 с, что дает возможность обходиться без резервных фильтров.

На основе положительных результатов испытания импортных ЭМФ на некоторых отечественных ТЭС они приняты к серийному производству в 1979 г. на советских заводах по лицензии ФРГ.

В результате очистки на БОУ питательная вода становится очень чистой, имеющей электропроводность около

Рис. 9-4. Зависимость концентрации ионов водорода в чистой воде от температуры.



0,1–0,3 мкСм/см. (Следует напомнить, что абсолютно чистая от электролитов вода имеет электропроводность 0,055 мкСм/см при 25 °С).

Таким образом, вода, приготовляемая на современных ТЭС в количествах нескольких тысяч кубометров в час, почти не отличается по содержанию электролитов от вещества, отвечающего формуле Н<sub>2</sub>О. При этом в питательной воде создаются условия, обеспечивающие наименьшую скорость коррозионных процессов для стали и, главное, уменьшающие переход продуктов коррозии (окислов железа) в питательную воду.

Процесс коррозии питательного тракта всегда связывался с двумя основными факторами — рН питательной воды и концентрацией в ней растворенного кислорода. Величина рН, т. е. концентрация водородных ионов, для чистой воды определяется ее температурой. Концентрация водородных ионов и рН чистой воды при различных температурах приводятся ниже:

| t, °С                               | 30    | 50    | 100  | 150   | 200   | 250   |
|-------------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| рН                                  | 6,916 | 6,630 | 6,13 | 5,82  | 5,63  | 5,59  |
| [H <sup>+</sup> ] · 10 <sup>7</sup> | 1,20  | 2,34  | 7,41 | 15,10 | 23,41 | 25,83 |

Графически эта зависимость показана на рис. 9.4. Водородные ионы повышают интенсивность коррозионных процессов и ослабляют прочность окисной пленки, защищающей металл от контакта с водой и содержащимися в ней коррозионными агентами. Для понижения концентрации

ионов водорода в питательную воду вносят вещества, диссоциирующие с образованием гидроксильных ионов  $\text{OH}^-$ . Так как между этими ионами и ионами водорода существует связь, определяемая равенством  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$ , то повышение концентрации ионов  $\text{OH}^-$  должно соответственно понижать концентрацию ионов водорода. Наиболее действенным было бы введение в питательную воду едкого натра в качестве источника гидроксильных ионов.

Таблица 9.2

**Концентрации ионов водорода при введении различных количеств едкого натра**

| $C_{\text{NaOH}}$ ,<br>мкг-экв/л | Концентрация ионов водорода, г-ион/л |                      |                       |                       |
|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                  | Температура, °С                      |                      |                       |                       |
|                                  | 50                                   | 100                  | 150                   | 200                   |
| 0                                | $2,34 \cdot 10^{-7}$                 | $7,41 \cdot 10^{-7}$ | $15,10 \cdot 10^{-7}$ | $23,41 \cdot 10^{-7}$ |
| 1                                | $2,47 \cdot 10^{-8}$                 | $3,47 \cdot 10^{-7}$ | $11,1 \cdot 10^{-7}$  | $19,0 \cdot 10^{-7}$  |
| 10                               | $2,47 \cdot 10^{-9}$                 | $5,15 \cdot 10^{-8}$ | $2,34 \cdot 10^{-7}$  | $5,40 \cdot 10^{-7}$  |
| 100                              | $2,47 \cdot 10^{-10}$                | $5,15 \cdot 10^{-9}$ | $2,34 \cdot 10^{-8}$  | $5,50 \cdot 10^{-8}$  |

В табл. 9.2 показано, насколько снижается концентрация ионов водорода от введения едкого натра. Расчет проведен для наиболее важных температур питательного тракта.

Однако для прямоточных котлов введение таких веществ, как едкий натр, в питательную воду недопустимо, вследствие чего прибегают к дозированию летучих щелочей — аммиака или органических аминов. В противоположность едкому натру диссоциация этих летучих щелочей существенно зависит от температуры. Так, для аммиака константа диссоциации

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

при повышении температуры уменьшается (рис. 9.5). Следовательно, необходимы чрезвычайно высокие концентрации аммиака, для того чтобы заметно снизить концентрацию водородных ионов в питательной воде. Например, чтобы при 250 °С довести рН питательной воды до 7,2, необходимо поддерживать в ней концентрацию аммиака около 200 мг/л.

Другим коррозионным агентом питательной воды считался растворенный в ней кислород. Роль этого вещества

в процессах коррозии стали весьма своеобразна. Кислород — несомненно коррозионный агент, причем вызывающий наиболее опасные локальные, т. е. язвенные, поражения металла. Вместе с тем кислород может способствовать образованию плотных окисных пленок, защищающих металл от коррозионного разрушения. В зависимости от со-

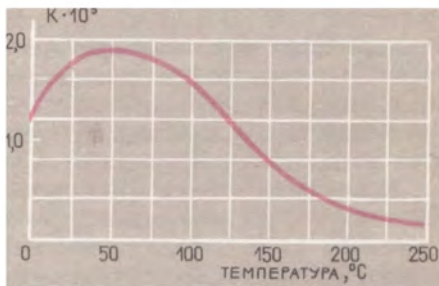


Рис. 9-5. Зависимость константы диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  от температуры.

става среды, точнее, в зависимости от ее электропроводности проявляется то или иное свойство растворенного кислорода.

Так, по наблюдениям К. А. Несмеяновой, длительный контакт стали с водой, содержащей растворенный кислород в концентрациях даже до 400 мкг/л, но имеющей электропроводность около 0,3—0,5 мкСм/см, не вызывал коррозионных язвенных поражений металла. Сталь оказывалась покрытой тонким, но весьма плотным слоем окислов темного цвета по составу, ближе всего отвечающему магнетиту. К сожалению, опыты К. А. Несмеяновой не привлекли внимания специалистов-коррозионистов и лишь после того, как на нескольких ТЭС ФРГ был реализован на работающих блоках новый режим, этот способ стал обсуждаться среди отечественных энергетиков. Первая попытка осуществления этого окислительного режима в условиях эксплуатации была выполнена М. Е. Шицманом и Ю. М. Тимофеевым на одном блоке Конаковской ГРЭС. После того, как было установлено заметное уменьшение содержания окислов железа в питательной воде этого блока, а также было констатировано ослабление процесса отложения их в нижней радиационной части прямооточного котла, этот режим начал распространяться и на других ТЭС с прямооточными котлами.

В настоящее время в качестве окислителя наряду с кислородом предложена перекись водорода. Окислительный ре-

жим начал интенсивно изучаться с различных точек зрения.

В настоящее время применяется несколько водно-химических режимов питательной воды на ТЭС, где установлены прямоточные котлы с. к. д. Одним из них является так называемый традиционный режим, который можно также назвать аммиачно-гидразинным или восстановительным. При нем в питательной воде поддерживается дозированием аммиака значение  $pH = 9,1 \pm 0,1$  (измеренное при  $25^\circ C$ ). Гидразин вводится для пассивации металла и связывания растворенного кислорода по реакции  $N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$ . Этот традиционный водно-химический режим имеет ряд вариантов, отличающихся местом ввода аммиака и гидразина и их дозировкой.

Другой режим может быть назван окислительным. При нем значения  $pH$ , измеряемые при  $25^\circ C$ , поддерживаются в пределах  $7,2 - 7,5$  путем введения незначительных (относительно традиционного режима) количеств аммиака и окислителя (кислород воздуха, баллонный кислород или перекись водорода). Гидразин, естественно, не вводится, так как он является антагонистом кислорода. Основным условием применения окислительного режима является низкая электропроводность питательной воды. По данным специалистов ФРГ, впервые применивших этот режим в промышленных условиях, электропроводность не должна превышать  $0,3 - 0,4$  мкСм/см.

### 9.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЫ В КОТЛАХ БАРАБАННОГО ТИПА

Наличие котловой воды в котлах барабанного типа создает возможности удаления многих веществ, поступающих с питательной водой, иными путями, чем в котлах прямоточного типа. В этих последних приносимые в котел вещества или уносятся водяным паром в турбину или оседают на поверхности котла. В барабанных же котлах примеси питательной воды могут быть удалены продувочной водой. Если для прямоточных котлов единственным способом уменьшить загрязнение оборудования является максимальное снижение  $C_{п.в.}$ , т. е. применение для питания котла наичистой воды, то для барабанных котлов имеется и другая возможность — организовать внутрикотловые процессы таким образом, чтобы примеси могли быть в максимальной степени выведены продувкой. Для этой цели добавляют

в котловую воду вещества, которые препятствуют отложению примесей в виде накипи, сохраняя их или в растворенном состоянии, или в виде взвеси в котловой воде.

Для того чтобы разобраться в способах организации внутрикотловых процессов, необходимо рассмотреть, какие примеси вносятся в котел питательной водой. В первую очередь это соединения натрия, кальция и магния, кремнекислота и органические примеси, т. е. вещества, составляющие основу солевого состава природных вод. Эти примеси проникают в питательную воду котлов через неплотности в конденсаторах турбин, охлаждаемых природными водами, или с добавочной водой, восполняющей потери пара и конденсата в основном цикле. Затем в питательную воду попадают продукты коррозии конструкционных материалов, т. е. главным образом окислы железа, меди и цинка. Медь, цинк, а также следы олова и свинца поступают вследствие коррозии латунных трубок конденсаторов, подогревателей низкого давления (ПНД) и сетевых подогревателей (бойлеров). Принос окислов железа и незначительных количеств хрома, никеля, марганца, иногда ванадия и других легирующих добавок обусловлен коррозией основного оборудования электростанции — металла котла, пароперегревателя, трубопроводов, элементов паровой турбины. Значительное количество окислов железа доставляется конденсатами, возвращаемыми от производственных потребителей пара. Вследствие большой протяженности конденсатных магистралей этот конденсат обычно содержит много окислов железа, а иногда и другие примеси, обусловленные технологическими процессами, при которых использовался пар и получался конденсат.

Все эти примеси в разной степени оказывают влияние на работу котла; некоторые загрязняют выдаваемый пар, другие усиливают коррозионные процессы или образуют на внутренней поверхности нагрева более или менее плотные отложения (накипь). Загрязнение пара может быть обусловлено уносом мелких брызг котловой воды, содержащих все вещества, растворенные в этой воде, или переходом в пар некоторых соединений, растворимость которых в паре достаточно велика. К таким веществам, как уже было сказано, относятся кремнекислота и некоторые соединения натрия ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ). Загрязнение пара вследствие растворения в нем различных соединений присуще только котлам высокого давления, так как при давлении ниже  $60 \text{ кг/см}^2$  растворимость в водяном паре перечисленных веществ весьма ма-



ла. Поэтому в котлах низкого давления главной причиной загрязнения пара обычно является унос брызг котловой воды. При некоторых условиях отмечается также загрязнение пара высокодисперсными частицами (окислов железа, гидроксилпатита или различных силикатов), присутствующими в котловой воде.

Механизм такого сухого или пылевого уноса может быть представлен таким образом: в процессе циркуляции котловой воды происходит образование пузырьков пара не только возле поверхностей нагрева, но и в толще воды. При этом мелкие, взвешенные в котловой воде частицы могут служить центрами образования таких пузырьков. Если частичка, около которой возник паровой пузырек, гидрофобна, т. е. плохо смачивается водой, то она может оказаться окруженной паром. В этом случае при выходе парового пузыря в паровое пространство в него попадет и частичка. Далее все определяется размерами частички и скоростью парового потока. Очень мелкие частички могут быть унесены им; они обусловят пылевой унос вещества из котловой воды.

Гидрофобность частиц может иметь различные причины: например, она может быть обусловлена сорбцией поверхностью частицы углеводородов (масел, нефтепродуктов) или других органических веществ.

Во всяком случае в эксплуатационных условиях наблюдалось неоднократно появление в паре окислов железа, некоторых кремнекислых соединений или гидроксилпатита в концентрациях, не объяснимых ни их растворимостью в паре, ни капельным уносом.

Для ослабления капельного уноса применяют сепарацию пара, а также паропромывку. Сепарация заключается в установке на пути насыщенного пара различных жалюзи, перегородок, центробежных устройств и т. п. Проходя через эти приспособления, пар многократно меняет направление движения, причем более инерционные капельки котловой воды прилипают к поверхностям этих перегородок и удаляются из пара. Паропромывочные приспособления основаны на пропуске (барботаже) пара через слой питательной воды или конденсата пара. Этим пар также освобождается от многих примесей, причем как растворенных в паре, так и механически им увлеченных. Оригинальный способ получения более чистого пара был предложен Э. И. Роммом, а затем совместно с В. Н. Ноевым конструктивно детально разработан и реализован на многих отечественных котлах.

Сущность этого способа, названного ступенчатым испарением, поясняет рис. 9.6. На нем показана схема барабанного котла без ступенчатого испарения (рис. 9.6,а) и того же котла, оборудованного ступенчатым испарением (рис. 9.6,б).

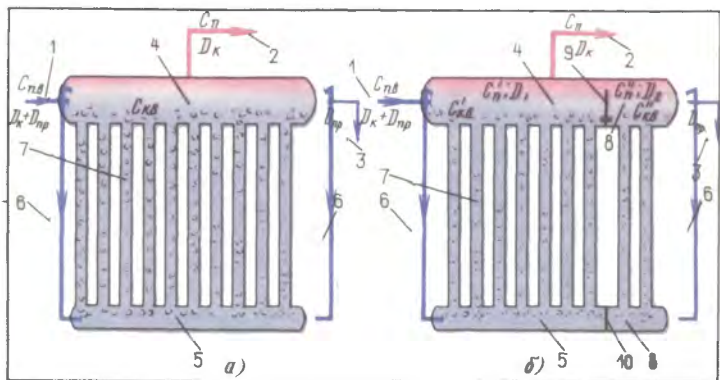


Рис. 9.6. Схема ступенчатого испарения.

а — котел без ступенчатого испарения; б — котел со ступенчатым испарением; 1 — питание котла; 2 — выход пара; 3 — продувка; 4 — барабан; 5 — нижний коллектор; 6 — опускные трубы; 7 — экранные трубы; 8 — солевой отсек котла; 9 — перегородка в барабане, разделяющая чистый и солевой отсеки; 10 — перегородка (глухая) в нижнем коллекторе.

Конструктивное отличие состоит в установке в барабане перегородки, не доходящей до верха барабана и имеющей в нижней части отверстие. Нижний коллектор разделен глухой перегородкой на две части — левую и правую. Таким образом, котел разделен как бы на два: в левую часть поступает питательная вода, из правой осуществляется продувка. Питание правой части, называемой солевым отсеком котла, совершается из левой части — чистого отсека.

Рассмотрим солевой баланс котлов без ступенчатого испарения и оборудованного этим испарением. Для этого обозначим концентрацию растворенных веществ в питательной воде через  $C_{п.в.}$ , а в котловых  $C_{к.в.}$ ,  $C_{к.в'}$  и  $C_{к.в''}$ . Содержание веществ в паре  $C_{п.}$ ,  $C_{п'}$  и  $C_{п''}$  можно считать в первом приближении определяющимся концентрацией котловой воды, т. е.  $C_{п.} = KC_{к.в.}$ ;  $C_{п'} = KC_{к.в'}$  и  $C_{п''} = KC_{к.в''}$ . Составим баланс растворенных веществ для котла без ступенчатого испарения.

При этом будем считать, что оседания веществ в котле не происходит. Тогда

$$D_k C_{п.в} = (D_k - D_{пр}) C_{п} + D_{пр} C_{к.в}.$$

Заменяя  $C_{п} = K C_{к.в}$ , получаем, что

$$C_{к.в} = \frac{D_k C_{п.в}}{(D_k - D_{пр}) K + D_{пр}}. \quad (9.1)$$

Для котла со ступенчатым испарением  $D_k = D_1 + D_2 + D_{пр}$ .

Для чистого отсека

$$D_k C_{п.в} = D_1 C_{п} + (D_2 + D_{пр}) C'_{к.в}.$$

Точно так же получаем:

$$C'_{к.в} = \frac{D_k C_{п.в}}{D_1 K + D_2 + D_{пр}}; \quad (9.2)$$

$$C''_{к.в} = \frac{(D_2 + D_{пр}) C'_{к.в}}{D_2 K + D_{пр}}. \quad (9.3)$$

Так как качество пара определяется концентрацией веществ в котловой воде, то очевидно, что при ступенчатом испарении качество пара получается значительно лучшим.

Для наглядности положим:  $D_k = 200$  т/ч;  $D_1 = 150$  т/ч;  $D_2 = 40$  т/ч и  $D_{пр} = 10$  т/ч (5%  $D_k$ ). Пусть далее  $C_{п.в} = 100$  мг/л и  $K = 0,0001$ . Тогда для котла без ступенчатого испарения  $C_{к.в} = 2000$  мг/л, а  $C_{п} = 0,2$  мг/л. Для чистого отсека котла со ступенчатым испарением  $C'_{к.в} = 400$  мг/л и  $C'_п = 0,04$  мг/л, а  $C''_{к.в} = 2000$  мг/л и  $C''_п = 0,2$  мг/л.

Но пар, выдаваемый котлом, есть смесь пара чистого и солевого отсеков, т. е.

$$C_{п} = \frac{C'_п D_1 + C''_п D_2}{D_1 + D_2}.$$

Подставляя соответствующие величины, получаем:

$$C_{п} = \frac{0,04 \cdot 150 + 0,2 \cdot 40}{190} = 0,073 \text{ мг/л.}$$

Таким образом, от устройства второй ступени испарения пар, выдаваемый котлом, стал чище почти в 3 раза (в 2,74 раза). Эффективность от организации трех ступеней испарения будет еще выше; пар при этом будет чище в 3,5 раза.

## 9.4. ПРОЦЕССЫ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ В КОТЛАХ

Работа котла сопровождается изменением концентрации веществ, поступающих с питательной водой. Ранее было показано, что вследствие растворимости в паре многих соединений натрия, свободной кремнекислоты и некоторых других веществ, а также по той причине, что их концентрация в питательной воде прямооточного котла намного ниже их растворимости в паре, эти соединения не образуют отложений в системе котла.

Вещества, образующие отложения в прямооточных котлах, — это в первую очередь окислы железа и меди, затем некоторые наименее растворимые в паре соединения цинка, кальция и магния. Между компонентами парового раствора и отложениями могут протекать различные процессы. Например, возможны и, по-видимому, протекают реакции между растворенным в паре едким натром и окислами металлов с образованием ферритов, купритов, цинкатов и силикатов натрия. Этим путем в системе котла могут задерживаться некоторые количества натрия, магния и кальция. Все же основное количество соединений этих металлов покидает прямооточный котел с паром.

В барабанных котлах, кроме уноса с паром и отложения на поверхностях нагрева, может быть реализована также третья возможность — вещества, приносимые питательной водой, могут быть удалены с продувкой (периодической и непрерывной). При этом удаляемые продувкой вещества могут быть как в растворенном состоянии, так и в виде шлама. Отсюда вытекает, что в барабанных котлах задача водно-химического режима котловой воды может состоять или в сохранении всех примесей питательной воды в растворенном состоянии, или в виде неприкипающего к поверхностям нагрева шлама.

Техника водообработки предпочтительно пользовалась вторым путем. Было установлено, что вещества, выделяющиеся из котловой воды в твердом виде, различны в том отношении, что некоторые из них оседают на поверхностях нагрева, образуя накипь, а другие выделяются в виде более или менее дисперсных частиц шлама. К первым, т. е. накипеобразователям, следует причислить серноокислый кальций, силикат кальция, многие сложные алюмо- и ферросиликаты, по-видимому, фосфаты железа и натрия, окислы железа и т. д.

К образующим шлам соединениям относится гидроксилapatит, углекислый кальций (если в растворе преобладают ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ), силикат магнезия и некоторые другие. Было бы неправильно полагать, что то или иное вещество строго придерживается своей категории. Так, углекислый кальций образует накипь, выпадая из нагреваемой воды, содержащей бикарбонаты кальция. В этом случае протекают реакции, схематически отвечающие суммарному уравнению  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Следовательно, в этих условиях углекислый кальций — накипеобразователь. Напротив, если происходит упаривание воды, содержащей соединения кальция и соды, то выделяющийся карбонат кальция образует рыхлый шлак. Столь же различно поведение и многих других соединений. Окислы железа в виде магнетита — это в основном накипеобразователь. Окислы железа в виде гематита образуют отложения в значительно меньшей степени.

Нужно признать, что химия котловых вод, равно как и химия паровых растворов, — это области крайне мало изученные. В сущности сейчас чисто эмпирически подходят к решению конкретных задач — организации водно-химических режимов котловых вод и паровых растворов. Многие специалисты, даже авторы книг в этой области, уверены, что обладают какими-то теоретическими обоснованиями этих сложных процессов. Но это заблуждение; наши знания в этой области — это набор практических рецептов и некоторых представлений, позаимствованных из физической химии. Одним из таких представлений является положение о фосфатном режиме котловой воды. Для выделения в осадок из раствора (из котловой воды) надо, чтобы была достигнута величина произведения растворимости для ионов выделяющегося соединения. Если имеется возможность выделения двух соединений, из которых — одно накипеобразователь, например  $\text{CaSiO}_3$  или  $\text{CaSO}_4$ , а другое — шламообразователь, например гидроксилapatит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , то надо создать условия, при которых именно шламообразователь выделялся бы из раствора.

Для простоты рассмотрим два условных вещества —  $\text{CaA}$  и  $\text{CaB}$ : первое — накипеобразователь, второе — шламообразователь. Выпадение этих веществ начнется, когда раствор будет насыщенным по отношению к ним, т. е. когда произведения концентраций слагающих их ионов достигнут соответствующих величин (произведений растворимо-

сти — ПР). Так как мы стремимся предотвратить накипеобразование, то необходимо иметь неравенство

$$[Ca^{2+}][A^{2-}] < ПР_{CaA}.$$

Для того чтобы выдержать это условие, можно воспользоваться выделением кальция в шлам, т. е. равенством

$$[Ca^{2+}][B^{2-}] = ПР_{CaB}.$$

Исключая из этих выражений общую для них концентрацию ионов кальция, приходим к окончательному выражению

$$[B^{2-}] > [A^{2-}] \frac{ПР_{CaB}}{ПР_{CaA}}.$$

Для предупреждения накипеобразования необходимо в котловой воде поддерживать определенную концентрацию иона шламообразователя (в данном случае В). Эта концентрация, обеспечивающая отсутствие накипеобразования, зависит от концентрации иона-накипеобразователя (в данном случае А) и соотношения значений произведений растворимости.

Применительно к фосфатированию это означает, что в котловой воде надо поддерживать избыток свободных ионов  $PO_4^{3-}$ , значение которого зависит от концентрации ионов-накипеобразователей, т. е. ионов  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и т. д. Избыток зависит также от соотношения растворимостей всех этих соединений, т. е. он может быть различным для котлов разных параметров. Надо заметить, что в эксплуатации иногда забывают о необходимости поддерживать именно избыток свободных фосфатов.

Продукт фосфатирования — фосфатный шлам, состоящий преимущественно из гидроксилapatита, т. е. соединения, имеющего состав  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , при определении содержания фосфатов в котловой воде переходит в раствор при добавлении серной кислоты. В то же время этот шлам не отделяется фильтрованием. Следовательно, определяемая концентрация фосфатов в котловой воде является суммой свободных фосфатов и фосфатного шлама. Очевидно, что шламовые фосфаты совершенно инертны в отношении поддержания безнакипного режима. А какова их доля в общем содержании фосфатов, можно определить из следующего расчета. Пусть жесткость питательной воды  $H$ , мкг-экв/л; продувка котла  $p$ , % к количеству питательной воды, приня-

тому за 100. Тогда содержание кальция (принимается, что жесткость в основном кальциевая) в котловой воде будет равно  $H \cdot 100 : p$ , мкг-экв/л. Содержание связанных этой жесткостью фосфатов составит  $28,4 \cdot 100 \cdot H : p$ , мкг/л, или  $2,84 H : p$ , мг/л.

В табл. 9. 3 показаны значения связанных фосфатов.

Таблица 9.3

Концентрация шламовых фосфатов  $PO_4^{3-}$ , мг/л

| Жесткость $H$<br>питательной<br>воды, мкг-экв/л | Продувка, % |      |      |      |
|---|-------------|------|------|------|
|   | 1           | 2    | 5    | 10   |
| 0,5   | 1,42        | 0,71 | 0,28 | 0,14 |
| 1,0   | 2,84        | 1,42 | 0,57 | 0,28 |
| 2,0   | 5,68        | 2,84 | 1,14 | 0,57 |
| 3,0   | 8,52        | 4,26 | 1,70 | 0,85 |
| 5,0   | 14,20       | 7,60 | 2,84 | 1,42 |

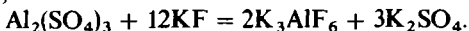
Как видно, содержанием шламовых фосфатов можно пренебрегать только при очень мягкой питательной воде или чрезвычайно значительной продувке. В особенности важно учитывать содержание шламовых фосфатов при современной тенденции поддерживать низкие фосфатные числа. Нередки случаи, когда эта тенденция при неучете шламовых фосфатов приводит в сущности к отсутствию фосфатного режима в котловой воде и как следствие к обычному кальциевому накипеобразованию.

Фосфатный режим, предложенный американскими инженерами еще в 1930 г., не является универсальным средством против накипеобразования; он предназначен предотвращать только выделение в накипь соединений кальция.

Вследствие этого велись поиски средств борьбы с образованием других видов накипи. Существенное снижение интенсивности выделения в накипь окислов железа дало применение гидразина. Это вещество является сильным восстановителем и первоначально было рекомендовано как средство устранения растворенного кислорода (см. § 7.2). Позже было замечено, что присутствие гидразина в котловой воде влияет на скорость выделения окислов железа на поверхностях нагрева. Этим пользуются для ослабления железоокисного накипеобразования. Частично присутствие гидразина ослабляет и скорость выделения меди в экранных трубах.

За последнее время в накипях, образовавшихся в местах с высокими тепловыми нагрузками, находят значительное содержание цинка (в пересчете на  $ZnO$  до 40 %). Цинк выделяется в виде фосфата, а также в виде окиси или основного фосфата. Надо полагать, что ослабить процесс осаждения цинка можно было бы повышением щелочности котловой воды. Во всяком случае ясно, что фосфатный режим не является универсальным способом предотвращения накипобразования. Более того, можно считать, что в отношении осаждения цинка присутствие фосфатов даже способствует его выделению.

Несколько лет тому назад Т. Х. Маргулова предложила новый способ обработки котловой воды — комплексонный. В качестве комплексообразующего вещества ею был предложен трилон, т. е. двунариевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты (см. рис. 12.3). Это вещество обладает способностью образовывать прочные комплексные соединения с ионами почти всех металлов. Такая способность не является уникальной; многие вещества образуют прочные комплексы. Например, при смешивании раствора хлорного или хлористого железа с цианидом щелочного металла образуются весьма прочные ферри- и ферроцианиды. После их образования раствор уже не показывает присутствия ионов железа; они как бы исчезают. Аналогичные процессы происходят при взаимодействии ионов алюминия с фторидами. Например,



Раствор, содержащий  $K_3AlF_6$ , не показывает присутствия алюминия. Добавление аммиака не вызывает образования осадка  $Al(OH)_3$ . Точно так же и трилон связывает в прочные, хорошо растворимые комплексы ионы кальция, магния, железа, алюминия, меди, никеля и многих других металлов.

Идея комплексонной обработки котловой воды и основана на переводе всех накипобразователей в растворенное состояние; в таком виде их легко вывести из котла продувкой. Трилон не вполне пригоден для реализации этой идеи, так как и сам трилон и образуемые им комплексы — трилонаты термически не стойки. Их разложение под действием нагревания — термоллиз начинается уже при 100–150 °С, но протекает медленно. С повышением температуры скорость термоллиза возрастает, но еще при 300 °С эта скорость позволяет все же применять трилонирование для борьбы



с накипеобразованием. Более высокие температуры вызывают быстрое разрушение этих соединений. Следует, однако, заметить, что термолиз трилоната железа приводит к отложению на поверхностях нагрева исключительно прочного слоя магнетита, обладающего к тому же повышенной теплопроводностью.

Процессы термолиза как самого трилона, так и комплексов его с железом, медью, кальцием и ионами других металлов изучались в Уральском политехническом институте группой исследователей под общим руководством Е. М. Якимец. В качестве продуктов распада констатированы аммиак, формалин, метан, окись и двуокись углерода и другие вещества.

Идея предотвращать накипеобразование путем комплексобразования безусловно перспективна. Получение других, более термостойких, чем трилон, комплексонов позволит реализовать этот способ для котлов любого давления.

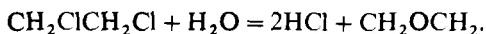
## 9.5. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ПАРА

Пар, поступающий в турбину, всегда содержит ряд примесей. Некоторые из них практически не оказывают влияния на состояние и эксплуатацию турбины и другого использующего пар оборудования; иные же вызывают различные осложнения. Следует различать пар, получаемый от прямоточных и от барабанных котлов. В первом не могут присутствовать соли натрия, кальция и магния, так как питательной водой прямоточных котлов является вода, вся подвергнутая глубокому обессоливанию.

Пар барабанных котлов вследствие пусть даже ничтожного уноса котловой воды должен содержать соли натрия и в гораздо меньших количествах соли щелочноземельных металлов, т. е. кальция и магния. Кремнекислота может в больших концентрациях содержаться в паре прямоточных котлов, так как даже при глубоком обессоливании питательной воды, через ионитные фильтры могут проходить, не поглощаясь, тонкодисперсные частички различных алюмосиликатов (глинистые частички, мельчайшие песчинки и т. д.). Эти кремнийсодержащие примеси в системе котла подвергаются разложению под действием пара высоких параметров, причем кремнекислота выделяется в свободном виде. Поскольку растворимость  $\text{SiO}_2$  в паре высокого давле-

ния значительна, то вся она и уносится в турбину. В паре барабанных котлов кремнекислоты должно содержаться меньше, так как в них барьером для всех перечисленных примесей является котловая вода. Окислов железа и меди также должно быть больше в паре прямоточных котлов. Весьма сложно создать правильное представление о загрязнении пара органическими веществами, так как разнообразны источники их проникновения в питательную воду как барабанных, так и прямоточных котлов и, кроме того, различны и почти не изучены процессы их превращения в котле и в паровом тракте.

Органические вещества поступают в питательную воду различными путями: из сырой, природной воды; с конденсатами производств; вследствие деструкции (постепенного разрушения) ионообменных материалов; в виде смазочных масел и других нефтепродуктов. Органические вещества природной воды попадают с добавочной водой, которая даже после современной водоочистки полностью их не лишается. С присосами охлаждающей воды в конденсаторах турбин органические вещества поступают практически в неизменном виде. С конденсатами производственных потребителей пара попадают в питательную воду, а следовательно, и в котлы самые разнообразные органические продукты. Наиболее опасны из них те, которые в котловой воде распадаются с образованием кислот. Например, дихлорэтан, подвергаясь термолизу, образует соляную кислоту



Кислоту образуют при термолизе в котловой воде и другие галоидопроизводные органических веществ: хлороформ, бромформ, четыреххлористый углерод и т. д. Органические соединения, содержащие серу, фосфор, мышьяк, азот и другие кислотообразующие элементы, также опасны, поскольку при термолизе могут образовать соответствующие кислоты: серную, сернистую, фосфорную, азотистую и др.

При окислительном водно-химическом режиме, т. е. при введении кислорода или перекиси водорода в питательную воду, могут, по-видимому, возникнуть и органические кислоты типа муравьиной, уксусной, шавелевой и т. д. Эти летучие с паром вещества будут проявлять агрессию по отношению к металлу там, где начинается конденсация пара, т. е. на последних ступенях турбин и в различных подогревателях.

Итак, можно считать, что пар, получаемый от прямо- точных котлов, должен быть (точнее, может быть) более за- грязнен кремнекислотой, окислами железа и меди. Он в меньшей степени, чем пар барабанных котлов, загрязнен солями натрия, кальция и магния, а также органическими веществами.

При движении через проточную часть турбины вслед- ствие изменения параметров пара (температуры и давления) снижается и его растворяющая способность. Содержащиеся в паре в растворенном состоянии вещества должны выпа- дать из парового раствора, осаждаясь частично на лопаточ- ном аппарате турбины. Возможны также различные реакции между веществами, находящимися в паровом растворе и осевшими в турбине. Так, констатировано извлечение из парового раствора натрия окислами железа, протекающее по схеме  $2\text{NaOH} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Возможны, но не изучены и другие реакции, например взаимодействие типа:

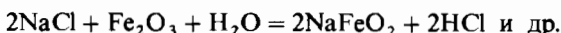


Таблица 9.4

**Нормы качества насыщенного и перегретого пара**

| Давление пара,<br>кгс/см <sup>2</sup> (МПа) | Тип электростанции                                    | Содержание,<br>мкг/кг |                    |
|---|---|-----------------------|--------------------|
|   |   | натрия                | кремне-<br>кислоты |
| До 40 (4)                                   | Конденсационные<br>С производственным отбором<br>пара | 60                    | —                  |
|   |   | 100                   | —                  |
| 40—100 (4—10)                               | Конденсационные<br>С производственным отбором<br>пара | 15                    | 15*                |
|   |   | 25                    | 25*                |
| Выше 100 (10)                               | Конденсационные<br>С производственным отбором<br>пара | 10                    | 15                 |
|   |   | 15                    | 25                 |

\* При давлении 70 кгс/см<sup>2</sup> (7 МПа) и выше.

При современном состоянии наших знаний обо всех этих интересных процессах невозможно определить различия между качеством пара, получаемого от котлов разного типа. Вследствие этого Правила технической эксплуатации (ПТЭ) нормируют качество пара без этих тонких различий (табл. 9.4).

## ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

# СТОЧНЫЕ ВОДЫ ТЭС И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

### 10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТОКОВ ТЭС

Работающая электростанция поглощает топливо, воздух для горения топлива и воду для охлаждения ряда аппаратов и для восполнения ее потерь в различных циклах — основном, теплофикационном, охладительном и т. д. При эксплуатации ТЭС возникают отходы — газообразные, твердые и жидкие. Газообразные — это отходящие топочные газы, состоящие в основном из азота, углекислоты и водяных паров и содержащие, кроме того, окислы серы  $SO_2$  и  $SO_3$ , окислы азота  $NO$  и  $NO_2$ , летучие фториды, например  $SiF_4$  и т. д. Твердые отходы — это зола и шлак.

В современных твердых топливах весьма много золы, так как менее зольные «благородные» угли используются в металлургии. В энергетике используются угли, в которых содержание золы доходит до 30–40%, а в углях Экибастузского месторождения или в сланцах даже до 50% (табл. 10.1).

Жидкие отходы очень разнообразны. Это, во-первых, охлаждающая вода после конденсаторов турбин, воздухо- и маслоохладителей, от охлаждения движущихся аппаратов; во-вторых, отработавшие растворы от химводоочисток и после химических промывок оборудования и его консервации. Сюда же относятся избытки воды, сбрасываемые из систем гидрозолаудаления, стоки от гидроуборки помещений, ливневые воды с промплощадок электростанций, продувочные воды от паровых котлов, испарителей и т. п.

Для того чтобы представить размеры отходов, возникающих при работе электростанции, рассмотрим две мощные ТЭС, одна из которых работает на сернистых мазутах, а топливом другой служит уголь Экибастузского место-

Количества золы и шлака, образующиеся на ТЭС мощностью 4000 МВт при работе на различных топливах (цифры ориентировочные)

| Топливо             | Калорийность, ккал/кг | Зольность, % | Количество, т/ч |              |
|---------------------|-----------------------|--------------|-----------------|--------------|
|                     |                       |              | топлива         | золы и шлака |
| Донецкие угли       | 4000—4500             | ~ 10         | 2000            | 200          |
| Торф                | 2000                  | ~ 20         | 4800            | 900          |
| Экибастузский уголь | 3500—4000             | ~ 50         | 2600            | 1300         |
| Назаровские угли    | 3000—3500             | ~ 10         | 3000            | 300          |
| Березовские угли    | 1800—2000             | ~ 5          | 5000            | 250          |
| Карагандинские угли | 4500—4800             | ~ 30         | 2000            | 600          |
| Мазут               | 9500                  | 0,1—0,2      | 860             | 1—2          |
| Сланцы              | 2000                  | ~ 55         | 4800            | 2500         |

рождения. Электрическую мощность обеих ТЭС примем равной 4000 МВт. При такой мощности количество сжигаемого в 1 ч мазута составляет около 900 т, а экибастузского угля примерно 2600 т. При сжигании топлива на обеих ТЭС образуются около 3000 т/ч  $\text{CO}_2$ , 800—900 т/ч водяных паров. Кроме того, при сжигании сернистого мазута образуются 50—60 т/ч окислов серы (главным образом  $\text{SO}_2$ ) и до 5 т/ч окислов азота (преимущественно  $\text{NO}$ ). Сжигание такого количества мазута освобождает также до 100 кг/ч ванадия, 10—15 кг/ч никеля, около 5 кг/ч меди и других металлов. Окислы их в виде  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  и т. д. большей частью уносятся дымовыми газами и лишь в количестве 10—15% оседают на поверхностях нагрева котла и в дымоходах.

При сжигании около 2600 т/ч экибастузского угля образуются примерно те же количества углекислоты, но несколько меньше водяных паров, окислов серы и окислов азота. В дымовых газах ТЭС, работающих на экибастузских, да и на углях ряда других месторождений, присутствуют фтористые соединения в количестве до 3—4 т/ч, главным образом в виде  $\text{SiF}_4$ , а также некоторые весьма различные в зависимости от рода угля, но небольшие количества соединений мышьяка и ванадия. В зависимости от сорта угля они измеряются десятками килограммов в час.

Следует также отметить присутствие соединений ртути в отходящих газах ТЭС, работающих на некоторых донец-

ких углях, и присутствие канцерогенных углеводородов, образующихся при уменьшенных избытках воздуха, подаваемого в топку котлов. В некоторых углях присутствуют в незначительных количествах и другие ценные, но опасные вещества, например бериллий, радиоактивные элементы и др.

Рассмотрим количество и состав отдельных стоков.

## 10.2. ТЕПЛЫЕ ВОДЫ

Для охлаждения различных аппаратов ТЭС применяется вода. Основное ее количество расходуется на охлаждение конденсаторов турбин. Для конденсации 1 т отработавшего в турбине пара приходится расходовать в зависимости от времени года 50—60 т воды. На ТЭС мощностью 4000 МВт вырабатывается в 1 ч около 13000 т пара. Часть этого пара поступает на регенерацию, т. е. расходуется, после цилиндра высокого давления (ЦВД) турбины, на обогрев подогревателей низкого и высокого давления и на работу деаэраторов, а в конденсаторы направляется на чисто конденсационных электростанциях мощностью 4000 МВт около 10000 т/ч пара. Для конденсации этого количества отработавшего пара в конденсаторы необходимо подавать до 500000 т охлаждающей воды в час. Температура этой массы воды повышается всего на 8—10 °С, но оказывается, что и такое, казалось бы, незначительное повышение температуры уже отражается на всей экологической обстановке<sup>1</sup> естественных водоемов. Сбрасывать эти теплые воды непосредственно в реки или озера нельзя. Такой сброс приводит к разрастанию сине-зеленых водорослей, происходит значительное обеднение воды растворенным кислородом, погибают обитатели воды, не терпящие повышенных температур, и т. д. Вследствие этого приходится применять способы, ослабляющие это «тепловое загрязнение» водоисточников, а во многих случаях и полностью отказываться от сброса теплых вод в реки. Если электростанция расположена на берегу мощной реки, то можно избежать последствий теплового загрязнения, применяя специальные смесительные устройства, распределяющие тепло на большую массу воды и сни-

---

<sup>1</sup> Экология — наука, изучающая взаимоотношение животных и растений со средой обитания, т. е. с окружающей средой.

жающие тепловое воздействие. Можно также пользоваться различиями температуры воды по глубине водоема или применять предварительное, т. е. перед сбросом, охлаждение теплых вод путем их разбрызгивания. Такой способ одновременно способствует и насыщению воды кислородом. Однако все эти мероприятия реальны только для ТЭС, расположенных возле крупных водоемов. Для других электростанций приходится переходить на замкнутое охлаждение — прудовое там, где это позволяет местность, или в градирнях.

Замкнутое прудовое охлаждение может быть организовано на ТЭС, находящихся в отдалении от больших населенных пунктов. Создается система прудов, точнее, озер, соединенных между собой протоками. В одно из этих озер спускают теплые воды, которые постепенно перетекают из озера в озеро, охлаждаясь при этом. Из последнего по пути воды озера электростанция забирает воду для охлаждения. В такой системе прудов — озер тепло охлаждающей воды может быть использовано для разведения теплолюбивых пород рыб, обогрева теплиц и оранжерей и других полезных целей.

К сожалению на ТЭС, расположенных в больших городах и в крупных населенных центрах, такой способ не осуществим, так как он требует значительных свободных площадей для организации прудов — озер. В этих ТЭС приходится переходить на замкнутые системы охлаждения при помощи градирен, т. е. специальных деревянных, железных или железобетонных сооружений, на верх которых подается теплая вода, стекающая по насадке градирен вниз, в бассейн, расположенный под градирней (рис. 10.1). Теплая вода при этом охлаждается встречным потоком воздуха главным образом за счет ее частичного испарения. Испаряется количество воды, несколько меньшее, чем то количество пара, которое было сконденсировано в конденсаторах турбин. Так как количество этого сконденсированного пара для рассматриваемых ТЭС было определено в 10 000 т/ч, то количество испаряемой в градирнях воды составляет в зависимости от времени года 8000 — 6500 т/ч. Летом испаряется больше — около 8000 т/ч для ТЭС мощностью 4000 МВт, а зимой несколько меньше — около 6500 т/ч.

Материальный баланс системы охлаждения следующий: некоторое количество воды в современных оборудованных градирнях — не более 0,05%, т. е. в данном случае

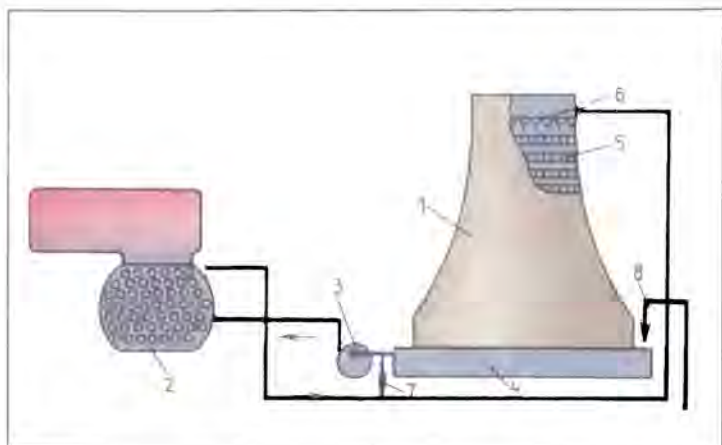


Рис. 10-1. Система оборотного охлаждения с применением градирен. 1 — градирня; 2 — конденсатор; 3 — циркуляционный насос; 4 — резервуар охлажденной воды; 5 — насадка градирни; 6 — разбрызгивающее устройство; 7 — продувка, т. е. сброс части воды из системы охлаждения; 8 — пополнение системы свежей водой.

$500\,000 \cdot 0,05 \cdot 10^{-2} = 250$  т/ч, уносится ветром, затем испаряется от 8000 до 6500 т/ч. Наконец, некоторое количество воды приходится сбрасывать из системы, для того чтобы предупредить чрезмерное повышение солесодержания циркулирующей в ней воды. Повышение концентрации растворенных веществ создает опасность накипеобразования в трубках конденсаторов и коррозионных разрушений их материала. Обычно продувка не превышает 0,5–1,0%, т. е. в данном случае 2500 – 5000 т/ч. В районах с высокоминерализованными водами продувка может быть и больше. Таким образом, все потери воды в системах замкнутого охлаждения с градирнями для ТЭС мощностью 4000 МВт составляют примерно 9500 – 13000 т/ч. Это количество воды и приходится подавать в систему такого охлаждения. Можно определить и концентрацию растворенных веществ в циркуляционной воде, точнее, не абсолютное значение концентрации, а отношение концентрации циркулирующей воды к добавляемой.

Обозначим концентрацию какого-либо вещества в свежей воде, добавляемой в систему охлаждения, через  $C_d$ , мг/л. Тогда в систему ежедневно вносится каждой 1 т воды



$C_d$  граммов солей, а всего (9,5–13,0)  $C_d$ , кг/ч. Выносятся же из системы с продувкой и ветровым уносом (5–3)  $C_y$  ( $C_y$  – концентрация того же вещества в циркулирующей в системе воде). При балансе, т.е. при равенстве прихода и ухода вещества,  $C_y/C_d = 2 \div 3$ . Следовательно, повышение концентрации происходит в 2–3 раза, иногда и в 5 раз. Раз-

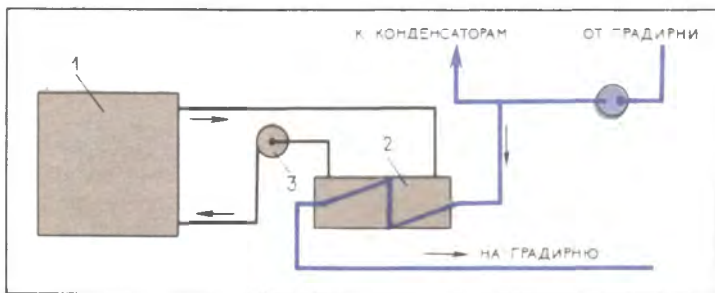


Рис. 10-2. Схема включения маслоохладителей, исключающая загрязнение нефтепродуктами всей системы охлаждения.

1 – маслоохладитель; 2 – промежуточный водо-водяной теплообменник; 3 – насос, осуществляющий циркуляцию в малом контуре маслоохладителя – промежуточный теплообменник; 4 – основной циркуляционный насос.

мер продувки, регулирующий рост концентрации, определяется, исходя из состава свежей воды, условий работы конденсатора и применяемых способов обработки циркуляционной воды для снижения накипеобразования и коррозионных процессов в этой системе. Таким образом, и при замкнутом охлаждении с градирнями приходится считаться со сбросом некоторого количества воды, имеющей несколько повышенное против природной солесодержание.

Особый интерес представляют маслоохладители. Выше было отмечено, что в систему охлаждения включены не только конденсаторы турбин, но и ряд других аппаратов, которые хотя и требуют несравненно меньшего расхода охлаждающей воды, но способны эту воду загрязнять. К таким аппаратам относятся маслоохладители – трубчатые аппараты, которые в процессе эксплуатации могут пропускать некоторые количества масел в охлаждающую воду. Следствием этого является ее загрязнение нефтепродуктами, причем масла попадают в общий поток охлаждающей воды. Предложен ряд способов для устранения этого загрязнения: изменение конструкции маслоохладителей, выделение их

в самостоятельную систему охлаждения, повышение давления охлаждающей воды и т. д. По-видимому, наиболее рациональным и экономичным решением является сооружение промежуточного водо-водяного теплообменника (рис. 10.2). При этом маслами может загрязняться только малый контур, так как давление воды, охлаждающей теплообменник, выше давления воды в малом контуре.

В заключение следует отметить, что на многих ТЭС продувочные воды системы охлаждения частично используются. Их подают на химводоочистку, хотя при этом несколько возрастает расход реагентов, но зато используется тепло сбрасываемой воды, которая в этом случае отбирается непосредственно после конденсаторов. Кроме того, сокращается и сброс этих вод в природные водоемы.

### 10.3. ВОДЫ ГИДРОЗОЛОУДАЛЕНИЯ

Системы гидравлического удаления золы и шлама на ТЭС, где топливом служит мазут, отсутствуют; эти системы организуются только на ТЭС, сжигающих твердые топлива.

На ТЭС мощностью 4000 МВт, работающей, например, на углях Экибастузского месторождения, необходимо за 1 ч удалить до 1300 т золы и шлака. Это количество имеет объем около 600 м<sup>3</sup>; следовательно, за год такая ТЭС была бы буквально погребена под слоем золы и шлака, общее количество которых превысило бы 5 млн. м<sup>3</sup>. При площади промплощадки в 0,6 км<sup>2</sup> слой золы за год достиг бы высоты примерно 8 м. Во избежание такого положения золу и шлак гидравлически транспортируют на золошлаковалы. Это осуществляется так: зола и шлак смываются из зольных бункеров мощным потоком воды и образующаяся пульпа (взвесь золы и шлака в воде) по пульпопроводам направляется за несколько километров от станции на золошлаковые поля. Там зола оседает, а освободившаяся от золы так называемая осветленная<sup>1</sup> вода или сбрасывается в природные водоемы, или возвращается специальными насосами обратно на ТЭС для выполнения той же работы.

К сожалению, еще в 1977 г. только третья часть от общего числа систем гидрозолоудаления (ГЗУ) имела обратное

---

<sup>1</sup> Не путать с осветленной водой, получающейся на химводоочистках в результате коагуляции и фильтрования сырой воды.

водопользование, а почти 60 % всех систем ГЗУ сбрасывали осветленную воду в природные водоемы, которые погибали, так как осветленные воды от многих топлив содержат крайне вредные и ядовитые вещества. Теперь все вновь сооружаемые электростанции на твердых топливах будут иметь только оборотные системы ГЗУ. Эти системы на эксплуатирующихся ТЭС также будут реконструироваться на оборотные. Однако было бы ошибочно полагать, что оборотные системы ГЗУ полностью решают задачу охраны окружающей природы от вредного воздействия золы и шлака.

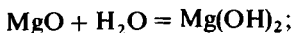
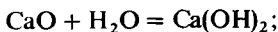
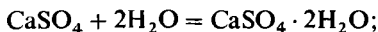
Во-первых, огромны размеры золошлаковых полей. В среднем на 1000 МВт требуется золоотвал площадью 300 га. Для станции, взятой нами как пример, размеры этих золошлаковых полей составят 1200 га, т. е. около 12 км<sup>2</sup>. Но и такие «латифундии» могут служить не более 15–20 лет. За этот срок ТЭС выбросит около 100 млн. м<sup>3</sup> золы, которая покроет золоотвалы слоем до 8–10 м. Следовательно, через некоторое время придется находить новое место для складирования золы и шлака, а пространство, заваленное этими отходами, рекультивировать. С этой целью законом предписано производить засыпку золы и шлака слоем почвы, которая предварительно удаляется с площадки, отводимой под золоотвал. По этой засыпке должна быть посеяна трава и затем посажены кустарниковые растения. Лишь спустя ряд лет такие рекультивированные золоотвалы смогут вписаться в нормальный природный ландшафт.

Количество воды, требующееся для смыва и гидротранспорта золы и шлака, примерно в 10 раз превышает массовое их количество. Для нашего примера это составит 13 тыс. м<sup>3</sup>/ч. В оборотных системах ГЗУ это количество воды будет циркулировать, смывая и перенося все новые порции золы и шлака. При этой работе вода будет выщелачивать, растворять те компоненты золы, которые обладают заметной растворимостью. Каков же будет состав этой циркулирующей в системе гидрозолоудаления воды? Очевидно, этот состав будет зависеть от свойств топлива. Исследование показало, что все твердые топлива можно условно разбить на четыре группы. К первой относятся сланцы, торф и ряд углей восточных месторождений. Оборотные воды ГЗУ, где сжигаются эти топлива, представляют собою насыщенный раствор извести, т. е. Са(ОН)<sub>2</sub>. Значение рН осветленной воды на таких оборотных ГЗУ достигает 13, а общая щелоч-

ность 40 мг-экв/л. Вторая группа топлив, к которым относятся, в частности, угли Донецкого бассейна и некоторые угли Кузбасса, дает воды насыщенные сернокислым кальцием. Растворимость этой соли около 2 г/л, считая на  $\text{CaSO}_4$ . К третьей группе надо отнести такие топлива, осветленная вода ГЗУ которых содержит и сернокислый кальций и щелочь, т. е. насыщена и  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Зола углей Экибастузского месторождения (четвертая группа топлив) не содержит легко растворимых веществ, вследствие чего воды ГЗУ на таких ТЭС мало минерализованы. Но все без исключения топлива содержат фториды, ванадий, мышьяк, а некоторые также ртуть, бериллий, германий и другие элементы. Поэтому осветленные воды ГЗУ практически всегда содержат ионы фтора и соединения других перечисленных выше элементов. Концентрация фтора, например, во многих водах оборотных ГЗУ достигает 50—70 мг/л. Содержание мышьяка обычно гораздо ниже и не превышает 0,5—1,0 мг/л. Такова же в большинстве случаев концентрация соединений ванадия.

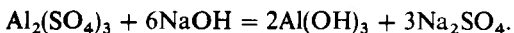
Существенным обстоятельством является то, что далеко не всегда удается сбалансировать водный режим систем ГЗУ. В них поступают атмосферные осадки, которые во многих районах нашей страны не полностью компенсируются испарением с золоотвала. Часто в систему ГЗУ сбрасывают и другие стоки, например нефтезагрязненные воды, отработавшие растворы после химических очисток и консерваций оборудования и т. д. Часть воды остается связанной компонентами золы; например, сернокислый кальций превращается в гипс, поглощая на молекулу  $\text{CaSO}_4$  две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Окись кальция и некоторые другие окислы гидратируются. Вода с рядом солей образует кристаллогидраты. Часть воды заполняет поры между частицами золы. Эти процессы могут быть изображены реакциями:



Наряду с этим имеются факторы, приводящие к увеличению воды в системах ГЗУ. Значительное количество мелкой золы уносится потоком отходящих топочных газов. Одним

из эффективных способов улавливания этой летучей золы является промывание газов водой в так называемых мокрых газоочистителях. Орошение этих систем далеко не всегда возможно осветленной водой, возвращаемой с золоотвала, так как вода эта бывает насыщена  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{CaSO}_4$ . При контакте такой воды с горячими дымовыми газами, содержащими  $\text{CO}_2$  и окислы серы, на стенках мокрых газоочистителей (скрубберов) и в соплах орошающей системы образуются малорастворимые соли, которые нарушают нормальную работу этих систем. Вследствие этого для орошения аппаратуры мокрой очистки газов приходится применять свежую воду, количества которой довольно значительны. Вот эти причины и приводят к необходимости сбрасывать из систем ГЗУ от 200 до 400 м<sup>3</sup> воды/ч. Поскольку эта вода содержит ряд токсичных веществ, ее приходится подвергать обезвреживанию и лишь после очистки либо сбрасывать, либо использовать в системе ТЭС.

Способы и технология обезвреживания сбросных вод ГЗУ в настоящее время разрабатываются. На одной электростанции Свердловской энергосистемы сооружена промышленная установка, действующая по принципу коагуляции. В очищаемой воде создаются хлопья гидроокиси алюминия за счет реакции



Образующаяся гидроокись осаждает фтор, мышьяк и ванадий. Установка работала вполне удовлетворительно пока в очищаемой воде содержание фтора не превышало 15 мг/л. После изменения топлива и перевода ТЭС на экибастузские угли содержание фтора в воде ГЗУ повысилось до 50—60 мг/л. Это потребовало столь значительного увеличения дозировки реагентов, что очищенная вода стала иметь слишком высокую концентрацию сульфатов. Кроме того, такая очистка стала не экономична, тем более что серноокислый алюминий относится к дефицитным реагентам. Потребуется новая схема очистки этой воды, которая будет, видимо, состоять из двух стадий.

Обезвреживание организованного сброса из систем ГЗУ, к сожалению, не полностью устраняет вредное воздействие этих вод на природные источники воды. Кроме организованного сброса, существуют неорганизованные утечки через дамбу, ограждающую золоотвал, и в грунт через его ложе. Решение этих проблем несравненно сложнее и обойдется

гораздо дороже. Так, выстилание ложа золоотвала непроницаемыми для воды материалами обходится от 3 до 5 руб/м<sup>2</sup>. Следовательно, гидроизоляция золоотвала для ТЭС мощностью 4000 МВт, работающей на углях Экибастузского месторождения, обошлась бы в 50–60 млн. руб.

Наиболее рациональным решением проблемы золы и шлака, образующихся на ТЭС, являлось бы использование этих отходов в строительной и дорожной промышленности. Золой многих топлив содержатся высокий процент свободной окиси кальция, т. е. могут прямо использоваться для приготовления цемента. Другие золы могли бы найти применение в керамической промышленности или даже в металлургии. Например, содержание алюминия в золах экибастузских углей составляет 15–20%.

Интересным вариантом использования золы является ее повторное введение в топку котла вместе с новыми порциями топлива. При этом происходит спекание золы и образуется гранулированный шлак, удаление которого может быть выполнено без участия воды. Перспективным является комбинирование топлив с целью получения золы в расплавленном состоянии. Можно было бы организовать своеобразное каменное литье с получением плит, непосредственно используемых при строительстве дорог и для других целей. Пока все эти и многие другие мероприятия разрабатывают и реализуют, значительные участки земли отчуждаются под золошлакоотвалы, многие тысячи кубометров воды ежечасно сбрасываются, нанося вред поверхностным и грунтовым водам.

#### 10.4. ОБМЫВОЧНЫЕ ВОДЫ

Системы гидрозолоудаления характерны для электростанций, работающих на твердых топливах. Особенностью ТЭС, сжигающих жидкое топливо, т. е. сернистые мазуты или нефть, является высокое содержание серы, ванадия и никеля в топливе. Так, сернистые мазуты от уфимских и сибирских нефтей содержат около 100 г ванадия, 10–15 г никеля и примерно 5 г других металлов в каждой тонне этого топлива.

На станции мощностью 4000 МВт, которую мы избрали в качестве примера, сжигается за 1 ч около 900 т мазута. При этом освобождается 90 кг ванадия, 15–20 кг никеля

и около 5 кг других металлов. Большая часть этих веществ в виде различных окислов ( $V_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $NiO$ ,  $CuO$  и т. д.) выбрасывается в атмосферу с отходящими газами; от 5 до 15% оседает в системе котла на различных поверхностях. Отлагающиеся в зоне низких температур соединения могут быть смыты водой, так как они состоят из растворимых сульфатов ванадия  $V(SO_4)_3$ , ванадила  $VOSO_4$ , сульфатов никеля  $NiSO_4$  и железа  $FeSO_4$ . Соли железа являются продуктом коррозии металлических поверхностей сернистыми соединениями, главным образом серной кислотой.

Технология обработки обмывочных вод с извлечением из них ванадия разработана ВТИ. Она заключается в частичной нейтрализации этой воды до  $pH \approx 4$ . В этих условиях осаждается часть железа и практически весь ванадий. Осадок отделяется и направляется металлургам для выплавки феррованадия, а жидкость в другом резервуаре подвергается окончательной нейтрализации для полного осаждения железа и всех других примесей. Освобожденная от металлических соединений вода может быть возвращена для проведения следующих обмывок.

Предложены и другие технологические схемы переработки зольных отложений, образующихся в котлах, где топливом служит сернистый мазут. В настоящее время на таких ТЭС устанавливаются электрофильтры для улавливания и того ванадия, который уносится дымовыми газами. По некоторым зарубежным материалам можно судить, что этими электрофильтрами удастся уловить до 60–70% всего освобождающегося при сжигании мазута ванадия. Даже только по крупным мазутным электростанциям Минэнерго эти 60–70% дадут около 5000 т ванадия в год. Это значение соизмеримо с мировой добычей ванадия, которая в 1970 г. составляла примерно 10000 т/год (без СССР).

Физиологическое действие ванадия и его соединений весьма опасно. Соединения ванадия ядовиты. При попадании их в организм человека через желудочно-кишечный тракт или через легкие путем вдыхания пыли развиваются поражения дыхательных путей, нарушается деятельность почек, сердца и печени. Все это надо иметь в виду при работах по очистке поверхностей нагрева, загрязненных зольными отложениями, содержащими ванадий. Если пренебрегать средствами защиты, то могут возникнуть легочные кровотечения и нарушения работы внутренних органов, а при систематических отравлениях опухолевые заболевания.

## 10.5. НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫЕ ВОДЫ

Воды, загрязненные нефтепродуктами, т. е. мазутом и маслами, образуются на всех станциях независимо от вида применяемого топлива. На мазутных ТЭС количество этих вод обычно несколько больше за счет конденсатов, получающихся при разогреве мазута:

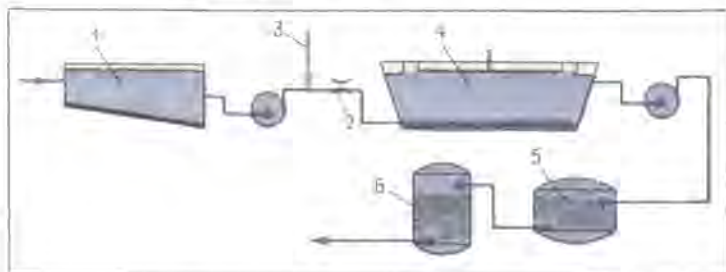


Рис. 10-3. Схема многоступенчатой установки для очистки нефтезагрязненных вод.

1 — сборник-усреднитель для удаления осевших и всплывших нефтепродуктов; 2 — эжектор для засасывания воздуха и насыщения им воды; 3 — дозирование реагентов — сернокислого алюминия и щелочи; 4 — флотатор; 5 — механический фильтр; 6 — сорбционный фильтр с активированным углем.

Необходимо отметить, что количество нефтезагрязненных вод и степень их загрязнения год от года уменьшаются вследствие более внимательного отношения персонала ТЭС к этому виду загрязнений. Так, на одной крупной ТЭС в конце 60-х годов была создана установка для очистки нефтезагрязненных вод производительностью 400 т/ч с расчетом на поступление загрязненных вод с содержанием до 100 мг/л нефтепродуктов. Ныне эта установка работает только с половинной нагрузкой, причем содержание нефтепродуктов в поступающей воде находится в пределах 10–15 мг/л, редко превышая 20 мг/л.

Всесоюзный теплотехнический институт и Союзтехэнерго провели обследования эффективности удаления нефтепродуктов на промышленных установках, которые создавались из расчета высокой загрязненности стоков. Схема такой многоступенчатой установки показана на рис. 10.3. Нефтезагрязненная вода собирается в бак-отстойник, являющийся также и усреднителем. В нем происходит всплытие части нефтепродуктов и оседание тяжелых фракций. Как всплы-



вающие, так и оседающие загрязнения периодически удаляются. Далее к воде добавляются реагенты — сернокислый алюминий и щелочь, в результате чего образуется осадок  $Al(OH)_3$ , хорошо захватывающий нефтепродукты. В аппарате происходит насыщение воды воздухом под давлением до  $6 \text{ кгс/см}^2$ . Насыщенная воздухом вода поступает во флотатор, в котором вода «вскипает» вследствие выделения пузырьков воздуха. Пена, содержащая хлопья гидроокиси алюминия и нефтепродукты, удаляется с поверхности флотатора, а вода проходит механические и сорбционные угольные фильтры, на чем и заканчивается ее очистка. Для высокозагрязненных стоков эффективность работы элементов установки довольно высока. Так, в усреднителе остается до 30% нефтепродуктов, если их содержание в поступающей воде было не ниже 100 мг/л. Флотатор при этих условиях снижает содержание нефтепродуктов еще на 30–40%. Достаточно эффективно работают и последние элементы системы, т. е. механические и сорбционные фильтры.

Однако при достигнутом в настоящее время низком содержании нефтепродуктов в поступающей воде установка эта работает не полноценно. Фактически работают только механические и сорбционные фильтры. Остаточное содержание нефтепродуктов в очищенной воде около 1 мг/л, что значительно выше требований органов охраны водоемов — не выше 0,3 мг/л для водоемов общего пользования и не выше 0,05 мг/л для рыбохозяйственных водоемов. Очевидно, что такой технологией нельзя достигнуть требуемых результатов. Это тем более справедливо, что допустимые нормы содержания нефтепродуктов систематически пересматриваются обычно с их ужесточением.

Теплотехническим институтом было проведено обследование многих электростанций с целью выяснения, какой водой по содержанию нефтепродуктов фактически пользуются эти ТЭС. Оказалось, что многие ТЭС используют для охлаждения и химводоочисток воды, содержащие 3–5 и даже до 7 мг/л нефтепродуктов. При этом на этих ТЭС не отмечены какие бы то ни было дефекты в работе оборудования, которые можно было бы отнести за счет влияния нефтепродуктов. С другой стороны, самая упрощенная обработка нефтезагрязненных стоков, заключающаяся в их фильтровании через механический фильтр, уже позволяет снизить количество этих загрязнений до 4–6 мг/л. Можно сделать вывод, что сложная очистка нефтезагрязненных вод не нуж-

на, тем более что эта очистка и не достигает цели, т. е. предельно допустимой концентрации, а требуется упрощенная «грубая» и дешевая очистка, после которой очищенные до 4–6 мг/л воды должны возвращаться в систему электростанции, направляясь или в качестве добавки в систему охлаждения, или на химводоочистку. Таким путем решается задача использования нефтезагрязненных стоков, прекращается полностью их сброс в природные водоемы.

Следует заметить, что в системах оборотного охлаждения с градирнями возникают на насадках градирен живые организмы, существующие за счет окисления органических примесей циркулирующей воды. Эти организмы способны окислять также и нефтепродукты, так что сброс грубоочищенных вод в систему оборотного охлаждения не будет приводить к загрязнению нефтепродуктами этой системы.

## 10.6. ВОДЫ ХИМВОДООЧИСТОК

Подготовка воды для питания паровых котлов на современных ТЭС осуществляется методами глубокого химического обессоливания с применением ионитов. При достаточно положительных показателях этого метода его недостатком является большой объем сточных вод, достигающий на многих установках 20–30 % количества поступающей на водоочистку воды. Эти стоки к тому же высокоминерализованы, так как содержат не только соли, поглощенные ионитами из воды, но и реагенты, использованные для регенерации ионитов, т. е. серную кислоту и щелочь. Все это приводит к тому, что количество сбрасываемых солей превышает количество извлеченных из воды в 2–2,5 раза.

Например, мощная химвоочистка на одной ТЭЦ, расположенной на берегу Камы, имеет производительность около 2000 т/ч. Солеосодержание речной воды в створе этой ТЭС составляет 500–600 мг/л. Следовательно, за 1 ч извлекается водоочисткой 1,0–1,2 т солей, а сбрасывается 2–3 т. За год это составляет внушительную цифру — 15–20 тыс. т солей. Такое количество сбрасываемых солей не сильно отражается на составе воды реки Камы, но для рек с меньшим водостоком солевой сброс водоочисток уже ощутим. Так, солеосодержание реки Уй, на которой расположена Троицкая ГРЭС, ежегодно повышается на 30–50 мг/л. Такое же и даже более значительное повышение отмечается для многих рек Урала и других районов нашей страны. Закон об охране

природы запрещает такие сбросы и к 1980—1985 гг. они должны быть прекращены для рек бассейна Волги, Урала, Днепра и Дона. Какие же пути намечаются для реализации этого?

Одним из предлагаемых путей является отказ от ионитного способа водоподготовки и переход на испарители.

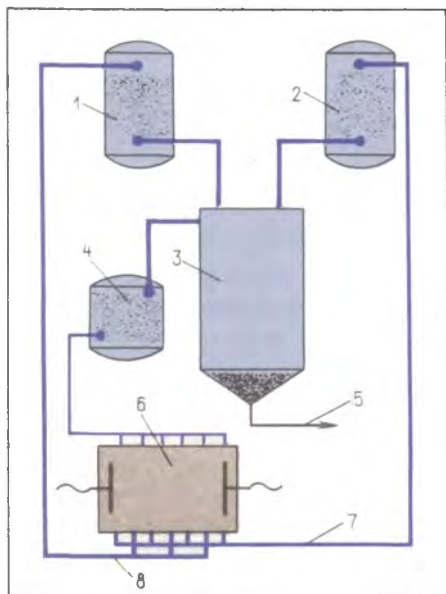


Рис. 10-4. Схема использования регенерационных вод установки полного химического обессоливания.

1 — Н-катионитный фильтр; 2 — анионитный фильтр; 3 — отстойник-смеситель для выделения  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и других осадков; 4 — механический фильтр; 5 — сброс шлама из отстойника; 6 — электролизер-диализатор; 7 — щелочные потоки; 8 — кислые потоки.

Этот способ связан со многими трудно разрешимыми задачами. Необходимо, во-первых, иметь испарители высокой производительности и при том такие, которые могли бы выдавать достаточно чистый дистиллят при их питании совсем не очищенной водой или водой только умягченной известковым либо содово-известковым способом. Другой путь — применение испарителей для упаривания солевых стоков. Здесь возникает задача, где можно использовать образующуюся смесь солей.

Разрабатываются и многие другие пути, о которых подробнее было сказано в гл. 6. Интересным направлением является разработка такой технологии переработки стоков, при которой продукты этой переработки могли бы использоваться в водоочистке. Схема подобного устройства показана на рис. 10. 4. Регенерационные воды от Н-катионитных

фильтров, содержащие избыток кислоты и соли кальция, магния и натрия, и от анионитных фильтров, содержащие избыток щелочи и натриевые соли соляной, кремниевой и серной кислот, смешиваются в отстойнике, в который добавляется также сода, если избыток щелочей недостаточен для нейтрализации избытка кислоты и осаждения кальция, магния, железа и алюминия. В отдельных случаях к отстойнику-смесителю могут подводиться предварительно подогретые регенерационные растворы. Осадки, содержащие также кремнекислоту и значительную часть органических веществ, удаляются из отстойника и окончательно отделяются от воды в механическом фильтре. Свободная от солей щелочноземельных металлов, кремнекислоты, окислов железа и алюминия, а также от большей части органических загрязнений, жидкость, являющаяся раствором натриевых солей соляной и серной кислот, поступает на электродиализную установку, где и происходит разделение кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) от щелочи ( $\text{NaOH}$ ). Растворы этих реагентов возвращаются для регенерации ионитных фильтров.

## 10.7. ОТРАБОТАВШИЕ РАСТВОРЫ ОТ ПРОМЫВОК И КОНСЕРВАЦИИ ТЕПЛОСИЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В результате химических промывок и консерваций теплосилового оборудования получают отработавшие растворы довольно разнообразного состава. В зависимости от технологии и назначения промывки эти растворы содержат минеральные (обычно соляную или серную, реже плавиковую) или органические кислоты. Для промывок применяются лимонная, фталевая, ЭДТА или ее динатриевая соль — трилон, смесь низкомолекулярных жирных кислот (муравьиная, уксусная, масляная и т. д.) и др. Для ускорения растворения некоторых компонентов накипи, например металлической меди, в промывочные растворы вводят тиомочевину, окислители. В консервационных растворах присутствует аммиак, гидразин, иногда нитриты, т. е.  $\text{NaNO}_2$ . С целью ослабить коррозионное действие кислотных растворов на металл применяют различные замедлители коррозии, так называемые ингибиторы — каптакс, катапин, уротропин, формалин и др.

Так как органические вещества, присутствующие во всех этих растворах, могут подвергаться биологической переработке, то можно было бы сбрасывать эти отработавшие

растворы на биологическую очистку вместе с хозяйственно-бытовыми стоками. Однако этому препятствует присутствие некоторых веществ, являющихся ядами для биологических агентов. К таким ядовитым примесям следует отнести ионы меди и железа, формалин и разлагающийся с его образованием уротропин. Вредным для биологических агентов является и гидразин, а также свободный трилон в значительных концентрациях. Вследствие этого перед сбросом в хозяйственно-фекальную канализацию эти стоки должны быть обработаны: железо и медь должны быть осаждены щелочами (известью) или сернистым натрием; трилон связан в виде кальциевых комплексов; гидразин и формалин окислены. Осаждение ионов железа и меди достигается подщелачиванием до pH не ниже 8. Образующиеся осадки захватывают многие трудно биологически перерабатываемые вещества, в частности часть трилона, каптакс, тиомочевину и некоторые другие вещества. Выдержка в течение нескольких суток достаточна для окисления гидразина кислородом воздуха, после чего жидкость может сбрасываться небольшими порциями в канализационную сеть.

На тех ТЭС, где отсутствует биологическая очистка стоков, промывочные и консервационные воды могут быть сброшены без всякой предварительной обработки в систему гидрозолоудаления. Это возможно на ТЭС, использующих твердые топлива. Там же, где топливом является мазут или газ, стоки от химических промывок и консерваций могут быть использованы как добавок в систему замкнутого охлаждения. Перед этим стоки должны быть обработаны так же, как и при их сбросе в канализацию. Возможность использования этих стоков в качестве добавок в системе охлаждения обусловлена тем, что на насадке градирен, как было указано, обычно развиваются биологические обрастания, весьма активно минерализующие разнообразные органические вещества.

\*

\*

\*

Наиболее перспективным путем устранения влияния жидких стоков ТЭС на природные водоемы является создание бессточных ТЭС, точнее электростанций, совершенно не сбрасывающих загрязненные стоки в природные водоемы.

Для станций, работающих на твердых топливах, системы ГЗУ могут явиться приемником всевозможных стоков и в то же время источником водоснабжения электростанций.

Очевидно, что воды ГЗУ, используемые на нужды технического водоснабжения, должны проходить предварительную более или менее сложную очистку вплоть до дистилляции в отдельных случаях. Образующиеся при испарении этих вод соли или их концентрированные растворы можно было бы подавать вместе с топливом в топки паровых котлов, если будет установлена возможность образования сплавов с золой данного топлива. Необходимо, конечно, чтобы эти золосолевые сплавы не подвергались выщелачивающему действию воды в системах ГЗУ, так как в противном случае это мероприятие потеряет смысл.

Свести водные балансы на мазутных ТЭС приходится уже без помощи такого мощного водоприемника, каким является система ГЗУ. По-видимому, на таких ТЭС необходимы будут установки для максимального концентрирования всех солевых стоков. Это концентрирование может достигаться мембранными методами (см. гл. 6) или применением испарителей. Не исключено использование электролитического разделения солей на кислотные и щелочные фракции, которые могли бы быть возвращены на ионитные водоочистки в качестве реагентов для регенерации катионита и анионита.

Для всех ТЭС, особенно работающих по чисто конденсационному циклу, трудно будет избежать сброса воды из системы замкнутого охлаждения конденсаторов турбин и других аппаратов. Содержание растворенных веществ в продувочных водах будет всего лишь в 2—3 раза выше их содержания в природной воде, используемой для восполнения потерь системы охлаждения, но количество таких вод будет значительно, даже несмотря на использование их для химводоочисток и на другие нужды технического водоснабжения. Здесь могут возникнуть и еще некоторые затруднения, так как для борьбы с накипеобразованием в конденсаторах турбин и в другой охлаждаемой аппаратуре, а также для ослабления коррозионных процессов к циркулирующей в этой системе воде добавляют различные вещества — ортофосфаты, мета- и полифосфаты, органические фосфорсодержащие вещества, иногда минеральные кислоты и т. д. Примеси этих веществ могут повлиять на биоценоз природных водоемов, и если это влияние будет иметь нежелательный характер, то потребуются соответствующие решения.

Как видно, для устранения влияния стоков ТЭС на природные водоемы предстоит еще очень большая работа.

## ОПЕРАЦИИ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ ПРИ КОНТРОЛЕ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ И РАБОТЫ ВОДОПОДГОТОВКИ

### 11.1. ОТБОР ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА

Очевидно, что если отобранная проба воды не представительна, т. е. ее состав по определяемому показателю не соответствует составу контролируемого потока, то, как бы тщательно ни выполнялся анализ, результаты его не будут нести правильной информации. Следовательно, при отборе пробы необходимо обеспечить ее представительность или, как говорят, ее репрезентативность.

Это задача непростая, особенно когда необходимо определять содержание примесей, находящихся в воде не в растворенном, а во взвешенном состоянии, т. е. когда необходимо отобрать представительную пробу гетерогенной системы. В качестве примера разберем отбор пробы на содержание железа. Вследствие ничтожной растворимости окислов железа они в водах ТЭС находятся главным образом в виде частиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в большей или меньшей степени оводненных.

Размеры этих частиц различны, преобладают частицы с поперечником  $5 \cdot 10^{-4}$  см, но встречаются и более крупные до 0,1 мм. Вследствие потери некоторого количества гидроксильных ионов частицы несут положительный заряд, препятствующий их слипанию в более крупные агрегаты. Пусть, например, содержание железа в контролируемой воде равно 20 мкг/л в пересчете на Fe, т. е. примерно 30 мкг/л в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Подсчитаем, сколько частиц размером  $5 \cdot 10^{-4}$  см содержится в 1 л такой воды. Объем отдельной частицы можно оценить в  $(5 \cdot 10^{-4})^3 = 125 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>, а массу в  $625 \cdot 10^{-12}$  г, или в  $0,625 \cdot 10^{-3}$  мкг. Тогда число таких частиц в 1 л данной воды будет около 50 000. Однако, как отмечено, встречаются и гораздо более крупные частицы, размером до 0,1 мм. Масса такой частицы будет равна  $5 \cdot 10^{-6}$  г, т. е. 5 мкг, и число таких частиц в 1 л будет уже небольшим. Вообще число частиц окислов железа будет обратно пропорционально кубу размера частицы.

Например, при  $d = 5 \cdot 10^{-4}$  см  $N = 50\,000$ ; при  $d = 10^{-4}$  см  $N = 400$  и т. д. Предположим для простоты рассуждений, что число этих частиц в 1 л всего 10 шт. Тогда совершенно

ясно, что отбор на анализ любого объема воды, меньшего 100 мл, никак не может дать правильных результатов, т. е. при таком отборе результаты анализа всегда дадут искаженную информацию о составе анализируемой жидкости. В самом деле, если на анализ отбирается 50 мл жидкости, то в этот объем может не попасть ни одной частицы, может попасть одна, две и т. д. Вероятность каждого такого случая можно подсчитать, но результаты будут всегда неверными, не отражающими истинный состав воды. В первом случае, т. е. когда в анализируемую порцию 50 мл не попало ни одной частицы, анализ покажет полное отсутствие железа, что, очевидно, ошибочно. При попадании одной частицы анализ покажет в 2 раза большее содержание железа, чем на самом деле. Ведь результат придется умножить на 20 для пересчета к 1 л, а на самом деле в 1 л только 10 частиц. При попадании двух частиц результаты будут в 4 раза превосходить истинное содержание и т. д. Но и отбор для анализа 100 мл жидкости также не будет гарантировать получение правильных результатов. Вернее сказать, вероятность получения правильных результатов в этом случае уже не будет равна нулю, она составит примерно 25%. Все остальные варианты, дающие уже ошибочные результаты, суммарно будут иметь вероятность около 75%. Отбор 200 мл и более конденсата повысит вероятность получения правильных результатов, но во всех случаях эта вероятность никогда не будет 100%-ной.

Очевидно, что чем мельче частицы и чем больше, следовательно, их число, тем вероятнее получение правильных результатов даже при отборе малых объемов жидкости для анализа. В случае молекулярного или ионного размельчения вещества, т. е. при анализе растворов, а не суспензий, даже очень малые объемы раствора будут представительными.

Аналогичные затруднения возникают при анализе насыщенного и перегретого пара. В этих средах примеси могут находиться и, действительно, часто присутствуют в виде капелек (насыщенный пар) или сухих пылинок (перегретый пар). Следовательно, и при контроле качества пара необходимо учитывать гетерогенность (т. е. неоднородность) исследуемой среды. С такими же обстоятельствами приходится сталкиваться при контроле вод, загрязненных нефтепродуктами, а также котловых и вообще мутных вод.

Задача часто осложняется тем, что определяемая примесь содержится в контролируемой среде в очень малой



концентрации. В этом случае приходится прибегать к накоплению примеси. Такой прием дает возможность достигнуть и накопления примеси и получения более представительной пробы, так как через накопитель пропускается обычно значительный объем воды или конденсата.

Например, для более точного и достоверного определения содержания в контролируемой среде продуктов коррозии конструкционных материалов несколько литров воды или конденсата фильтруют через ультрафильтры или слой целлюлозы. Для точного определения содержания кальция и магния пропускают через лабораторный Н-катионитный фильтр иногда до 500 л конденсата.

При организации отборов необходимо решить и еще одну важную задачу. Дело в том, что в накопительное устройство поступает не весь поток контролируемой среды, а лишь какая-то и обычно очень незначительная его часть. Например, от производственных потребителей пара возвращается 50 т/ч конденсата, а на определение содержания продуктов коррозии отбирается 2 л/ч, т. е. около 0,004%. Очень важно для получения представительных, достоверных результатов правильно отделить этот маленький ручеек от всего мощного потока. Та же задача встает и при отделении части от парового потока, до и вообще практически во всех подобных случаях. Здесь важно учесть, равномерно ли по сечению потока распределены определяемые примеси или они движутся вместе с потоком, но сконцентрированно, вдоль стенок, по нижней образующей трубопровода или как-то иначе. Часто для гомогенизации потока применяют различные вставки например типа Вентури или набор направляющих, или иные устройства. Затем необходимо установить соответствие скоростей самого потока и его части, отбираемой на анализ или в накопителе. При исследовании содержания продуктов коррозии необходимо так подобрать скорость в отборном устройстве и выбрать такой материал для его изготовления, чтобы не происходило оседания частиц окислов, но и не было обогащения пробы за счет коррозии материала отборного устройства. Последнее обстоятельство важно не только по соображениям загрязнения контролируемой среды, но и потому, что при коррозионных процессах расходуется растворенный кислород. Следовательно, и при отборе проб на содержание этой примеси необходимо выбирать соответствующий материал для изготовления пробоотборных

устройств (берут обычно нержавеющей сталь или в крайнем случае красную медь).

Задачу отбора малой части потока часто решают ступенчатым дроблением, т. е. относительно большое количество воды отбирают от всего ее потока, а затем уже от этого количества отбирают нужную часть.

Важно еще правильно разместить запорные и регулировочные органы при отборе проб пара. Отмечалось, например, значительное выделение кремнекислоты на регулирующем вентиле, установленном до холодильника. Как известно, растворимость кремнекислоты в паре сильно зависит от его давления. При дросселировании пара в регулировочном вентиле большая часть  $\text{SiO}_2$  выделялась из парового раствора и в холодильник и на анализ поступал пар (а затем конденсат), сильно обедненный этим загрязнением. Правильнее только пусковой вентиль ставить до холодильника, регулировочный же должен быть расположен после. Все эти соображения должны быть учтены при организации пробоотборных устройств как воды, так и пара.

## 11.2. ВЕСОВОЙ МЕТОД

При весовом способе анализа определяемое вещество или элемент выделяют в форме соединения, имеющего определенный химический состав. Затем количество этого соединения взвешивают. Весовой способ не применим для определения как малых количеств вещества, так и в тех случаях, когда определяемое вещество находится в виде весьма разбавленного раствора. В первом случае погрешность взвешивания вызывает слишком большую ошибку, а во втором ограничения создает растворимость вещества. Например, бессмысленно применять весовой метод для определения сульфатов, содержащихся в концентрациях 3—5 мг/л, так как примерно такова растворимость сульфата бария. Если бы и удалось выделить в виде осадка такие количества, то относительная погрешность взвешивания внесла бы в результаты определения недопустимо большую ошибку — около 10%.

Хорошие аналитические весы дают возможность взвешивать с достаточной точностью; допустимая погрешность при нагруженных до 1 г весах составляет  $\pm 0,2$  мг. По мере возрастания нагрузки погрешность несколько увеличивается (рис. 11.1). Отсюда следует, что при взвешивании надо стре-

миться к минимальной массе тары. Если, например, вещество в количестве 0,1 г взвешивать в таре, имеющей массу 1 г, то погрешность взвешивания, отнесенная к навеске, не превысит  $\pm 0,2\%$ . Если же в этом случае применить тару массой 50 г, то погрешность может достигнуть  $\pm 0,8\%$  и более.

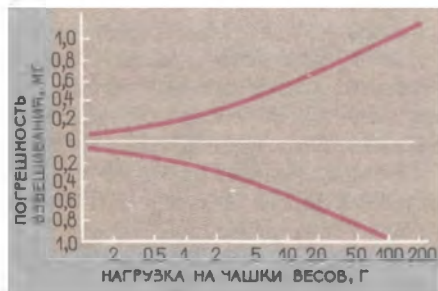


Рис. 11-1. Изменение погрешности взвешивания от нагрузки на чашки весов, т. е. от навески.

Аналитические весы являются обычным и часто применяемым прибором в лабораторной работе химика. Существует много типов аналитических весов, описание их устройства не входит в задачу настоящего руководства, следует лишь напомнить общие правила взвешивания и обращения с весами. Важнейшим из этих правил является соблюдение чистоты как самих весов, так и разновесок. Взвешиваемые вещества, как правило, должны помещаться на чашку весов в какой-либо посуде, например на часовом стекле, в бюксе, тигле, маленьком стаканчике или колбе и т. д. Не следует помещать взвешиваемое вещество непосредственно (т. е. без тары) на чашку весов. Разновески нельзя брать пальцами, необходимо применять для этого пинцет, желательнее с костяными наконечниками. При этом гирьки и плоские разновески следует брать так, чтобы их не уронить. В шкатулку разновески должны всегда укладываться в определенном постоянном порядке. Допустимо при частом взвешивании укладывать их на специальной фарфоровой или пластмассовой подставке, в шкафчике весов, убирая разновески по окончании работы в шкатулку. Но и в шкафчике весов они должны лежать в строгом порядке, каждая гирька в своем гнезде. Соблюдение постоянного порядка облегчает подсчет и уменьшает возможность ошибок.

При изменении нагрузки на чашки весов, т. е. при снятии или прибавлении разновесок или при изменении количества взвешиваемого материала, весы, должны быть арретиро-

ваны. Эта операция, равно как и освобождение весов, должна выполняться плавным и медленным поворотом арретира. При этом недопустимы толчки, заставляющие коромысло весов резко колебаться. Такие толчки портят весы, притупляя острия призм, и часто приводят к соскакиванию с них сережек. После изменения нагрузки на чашках весов дверцы шкафчика следует закрыть, опустить арретир и лишь затем наблюдать качания или отмечать положение зайчика (при взвешивании на демпферных весах с одной чашкой).

Недопустимо вносить в шкафчик весов нагретые предметы и тем более взвешивать их. Например, прокаленные тигли или бюксы с высушиваемым веществом должны быть выдержаны сначала в эксикаторе до полного охлаждения и только после этого взвешены. Летучие вещества нужно взвешивать лишь в хорошо закупоренной таре, например в бюксах или ампулах. Запрещается перегружать весы сверх допустимой их нагрузки. Следует устанавливать весы в отдельной комнате, а не в помещении лаборатории. Окна весовой должны выходить на север, чтобы предотвратить освещение и нагревание весов прямыми солнечными лучами. Желательно поддерживать в весовой комнате по возможности постоянную температуру и не допускать сквозняков, в особенности во время взвешивания. Совершенно недопустимо устанавливать весы на вибрирующих опорах. Если в здании, где расположена лаборатория, имеются машины, создающие вибрации (моторы, насосы, станки, а тем более турбины и т. п.), то весы должны устанавливаться на специальном фундаменте или на опорах с амортизаторами. При этом плита весов должна быть установлена строго горизонтально по ватерпасу.

Существуют различные способы взвешивания, но при пользовании любым из них следует сначала проверить нулевую точку весов. Соблюдение правил взвешивания на верно установленных и хорошо отрегулированных аналитических весах дает возможность получать результат с ошибкой, не превышающей  $\pm 0,0002$  г, т. е.  $\pm 0,2$  мг. Следует отметить, что такая ошибка пренебрежимо мала, если навеска не менее 200 мг. Однако при небольших навесках возможная ошибка взвешивания приобретает существенное значение. Так, при навеске в 50 мг (0,05 г) эта возможная ошибка составляет  $\pm 0,4$  %; при 10 мг (0,01 г) —  $\pm 2$  % и т. д. (см. рис. 11.1).

Кроме нарушения правил взвешивания, существуют и другие причины, вызывающие появление ошибок. Важнейшей из таких причин является установка весов в помещении, подверженном вибрациям. К сожалению, в условиях станционных лабораторий с этим обстоятельством приходится встречаться довольно часто. Размещение химической лаборатории в главном здании станции приводит к быстрой порче весов и резкому снижению их чувствительности. В несколько более благоприятных условиях работают весы в лабораториях, расположенных в здании водоочистки, хотя и там, разумеется, имеются источники вибраций. В этом случае можно все же создать нормальные условия взвешивания, применив амортизирующие прокладки или укрепив весы на невибрирующей стене. Кстати сказать фотометры, рН-метры и некоторые другие приборы контроля, так же чувствительны к вибрациям, как и аналитические весы; они могут быть установлены на том же фундаменте.

Другим весьма распространенным источником ошибок является неправильность разновесок. Их проверку следует поручать специальной организации. Проверку необходимо выполнять не реже 1 раза в год. При аккуратном обращении массы разновесок меняются очень незначительно. К сожалению, иногда разновески содержатся так, что на их поверхности появляются окислы. Мелкие разновески иногда сгибают для удобства их захватывания пинцетом. Для придания разновескам «приличного» вида их иногда подвергают чистке, что, разумеется, совершенно недопустимо без последующей тщательной их проверки и корректировки. В специальных руководствах указывается еще на один источник ошибок при взвешивании. Поскольку эта операция выполняется в воздушной среде, то все тела оказываются легче на вес вытесняемого ими воздуха. Возникающие при этом ошибки, однако, весьма малы. Так, для солей, имеющих плотность 2,0–2,5 (хлористый натрий, безводная бура, едкий натр, едкое кали, азотнокислый калий и т. д.), эта ошибка не превышает 0,05%. Для веществ с большей плотностью ошибка еще меньше, так что этим источником ошибок можно вполне пренебречь при обычной аналитической работе.

В заключение следует настоятельно рекомендовать во всех лабораториях вывешивать возле аналитических весов правила, которые надо соблюдать при взвешивании и при обращении с весами и разновесками.

### 11.3. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

Объемный метод основан на проведении в анализируемом растворе такой реакции, момент завершения которой может быть точно зафиксирован тем или иным способом. Одним из реагирующих веществ при этом должно являться определяемое, другим реагент — титрант применяется в виде раствора, имеющего определенную концентрацию — титр. Техника выполнения анализа этим способом состоит в постепенном добавлении реагента к порции раствора анализируемого вещества. Реагент добавляется, как было сказано, в виде титрованного раствора. Момент завершения реакции между определяемым веществом и реагентом (титрантом) фиксируется различными способами, например по появлению в момент окончания взаимодействия пены, осадка или чаще всего по изменению цвета раствора. Для этого в жидкость добавляют так называемый индикатор, вступающий в реакцию с титрантом после завершения основной реакции.

Примером объемного анализа может служить определение жесткости воды, т. е. содержания в ней щелочноземельных металлов — кальция и магния. Титрантом здесь служит раствор этилендиаминотетраацетата натрия (трилона), а индикатором служит краситель хром темно-синий. Этот краситель образует с ионами кальция и магния окрашенные в красный цвет соединения. Собственный же цвет красителя — синий. Введение трилона постепенно связывает ионы кальция и магния в прочные трилонатные комплексы и разрушает красные соединения индикатора с этими ионами. Окончание этого процесса легко заметить по изменению окраски жидкости. По расходу титранта, зная его титр, т. е. концентрацию в нем трилона, вычисляют содержание кальция и магния в растворе, т. е. жесткость воды.

Для выполнения анализов объемными методами необходимы бюретки, дающие возможность измерять расходы титрованного раствора с погрешностью, не превышающей  $\pm 0,02$  мл (обычные бюретки) или  $\pm 0,005$  мл (микробюретки). Для отмеривания порций анализируемой жидкости пользуются пипетками; в мерных колбах осуществляют разбавление растворов и приготовление титрованных растворов. Наиболее часто в химических лабораториях электростанций применяют титрованные растворы кислоты (серной и соляной), едкого натра, трилона, азотнокислой ртути, тиосульфата натрия, перманганата калия, щавелевой кислоты,

йода. Концентрации этих растворов, т. е. их титры, выражают обычно в нормальностях, учитывая ту реакцию, для проведения которой раствор предназначен. Часто титр раствора выражают массовым количеством того вещества, которое определяют. Например, титр азотнокислого серебра или азотнокислой ртути выражают массой хлор-иона, которой отвечает 1 мл раствора титранта. Обычно готовят такие растворы этих веществ, чтобы 1 мл отвечал 1 мг или 0,5 мг  $\text{Cl}^-$ . Это облегчает расчеты. Раствор тиосульфата натрия готовят часто так, чтобы 1 мл отвечал 0,1 мг или 0,01 мг растворенного кислорода.

Поскольку концентрации веществ в водах теплосилового хозяйства обычно невелики, применяют титрованные растворы 0,1 н., 0,01 н. и даже 0,002 н. концентрации. Очень разбавленные растворы объемным методом анализировать уже нельзя. Например, если концентрация хлор-ионов в питательной воде составляет десятые доли миллиграмма в литре (0,1—1,0 мг/л), то расход раствора азотнокислого серебра на 100 мл титруемой жидкости составит 0,01—0,1 мл. В то же время расход титранта на изменение окраски жидкости, т. е. на индикатор, составляет примерно 0,2 мл. Поправка на индикатор превышает в этом случае определяемое количество, и, следовательно, результаты определения не могут быть достоверными.

В таких случаях можно прибегать к предварительному концентрированию анализируемой жидкости, например упариванием, но проще отказаться от объемного определения и применить иные способы, например колориметрирование или нефелометрирование, дающие возможность анализировать сильно разбавленные растворы.

Для приготовления титрованных растворов служат так называемые фиксажы, т. е. запаянные ампулы, содержащие определенное количество титранта. При отсутствии фиксажей можно пользоваться навесками соответствующего вещества, но в этом случае необходимо устанавливать титр приготовленного раствора, так как далеко не каждое вещество допускает получение точной концентрации методов взвешивания. Например, состав тиосульфата натрия не точно отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Количество молекул воды меняется в результате выветривания. Кроме того, тиосульфат натрия окисляется и частично превращается в другие политионаты. Под действием углекислоты, всегда присутствующей в воздухе, может протекать частичное разложение

тиосульфата натрия с образованием сульфита натрия и выделением серы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ . Вследствие всех этих причин состав даже химически чистого тиосульфата натрия не строго отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и даже точная навеска этого вещества не может обеспечить приготовление титрованного раствора вполне определенной концентрации. Перманганат калия в качестве примесей может содержать перекись марганца, манганиты, углекислый калий и прочие вещества. Щавелевая кислота может содержать не точно две молекулы воды на 1 моль кислоты, т. е. ее состав может несколько отличаться от формулы  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

По всем этим причинам, если нет под рукой фиксанала и приходится пользоваться навеской вещества, необходимо устанавливать титр приготовленного таким образом раствора. Для установки титра пользуются веществами точно определенного состава, допускающими взвешивание без изменения этого состава и реагирующими с титрантом в точно известных стехиометрических соотношениях. Для установки титров растворов кислот применяют соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которая хотя и кристаллизуется с различным количеством молекул воды, но легко может быть приготовлена и в безводном состоянии. Для этой же цели пригодна десятиводная бура, состав которой точно отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , если кристаллизация проводилась из холодного (ниже  $40^\circ\text{C}$ ) раствора. Может быть использован раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , так как его концентрация может быть установлена по трилону.

Для определения титра раствора трилона можно использовать окись цинка, карбонат кальция, сернокислый кальций и т. д. Для определения титра перманганата калия пригодны щавелевокислый натрий, кристаллизующийся без воды, металлическое железо, соль Мора, обладающая постоянным составом.

При объемных определениях чрезвычайно упрощаются расчеты. Когда концентрации титрованных растворов выражены в нормальностях, а концентрация определяемого вещества выражается числом эквивалентов в 1 л (миллиграмм-эквивалентов или микрограмм-эквивалентов), то расход раствора титранта прямо дает определяемую величину. Например, определяется жесткость, а титрантом является 0,1 н. раствор трилона. Один миллилитр такого раствора содержит 0,1 мг-экв трилона. Если объем титруемой жидкости 100 мл, а расход титранта  $a$ , мл, то жесткость, выражен-



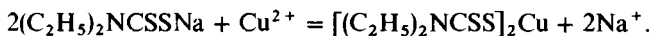
ная в миллиграмм-эквивалентах кальция и магния в 1 л, будет равна  $0,1 a \cdot 10 = a$ . Умножение на 0,1 выполняется вследствие того, что каждый миллилитр 0,1 н. раствора трилона содержит 0,1 мг-экв, а на 10 вследствие того, что расход  $a$ , мл, отвечает объему воды 100 мл, а не 1 л. Просто вычисляется и щелочность, которая также измеряется в миллиграмм-эквивалентах в литре.

Не сложнее расчеты, если концентрация титрованного раствора выражена в массовых единицах. Например, если 1 мл раствора нитрата ртути или нитрата серебра отвечает 1 мг  $\text{Cl}^-$ , то концентрация хлор-иона в растворе равна  $10 b$ , где  $b$  – расход раствора титранта на 100 мл жидкости, точнее,  $10 (b - c)$ , где  $c$  – расход титранта на индикатор.

Объемные методы широко применяются при химическом контроле пароводяного хозяйства, уступая только колориметрическим методам.

#### 11.4. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Колориметрический метод основан на измерении интенсивности окраски, которую создает то или иное вещество с определяемым. Например, сернокислая медь в щелочной аммиачной среде образует комплексное соединение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . Катионы этого комплексного соединения, т. е. ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , интенсивно окрашены в сине-фиолетовый цвет. Еще более яркую желто-коричневую окраску дают ионы меди с диэтилдитиокарбаматом натрия



Диэтилдитиокарбамат меди в воде растворим крайне мало, но хорошо растворяется в органических жидкостях, окрашивая их в желто-коричневый цвет.

Ярко и интенсивно окрашенные соединения образуют ионы железа; например, с роданид-ионами возникает соединение, дающее кроваво-красное окрашивание, с сульфосалицилат-ионами – красно-фиолетовое в кислой среде и лимонно-желтое в щелочной аммиачной среде. С фенантролином железо образует соединение, окрашенное в розово-красный цвет. Измеряя интенсивность полученной окраски, можно определить концентрацию данного вещества.

В некоторых случаях пользуются ослаблением окраски специально окрашенного вещества, если это ослабление вызывается определяемым компонентом. Например, ионы рту-

ти с дифенилкарбазидом образуют соединение, имеющее фиолетовую окраску. Ионы хлора связывают ртуть в более прочное соединение, и, следовательно, в присутствии ионов хлора окраска ослабляется, так как часть ионов ртути отнимается хлор-ионами. Точно так же ослабевает окраска комплекса тория с ксиленоловым оранжевым от действия ионов фтора или розовая окраска алюминонного комплекса алюминия от действия гексаметафосфата и т. д.

При всех колориметрических определениях приходится оценивать или измерять интенсивность окраски. Для менее точных определений пользуются следующим приемом: например, ионы железа с некоторым индикатором  $A$  образуют окрашенное соединение. Готовят серию растворов, содержащих различные концентрации ионов железа. К этим растворам добавляют вещество  $A$  в условиях, обеспечивающих получение окрашенного соединения. Получают серию окрашенных растворов. К порции анализируемой на содержание железа воды добавляют такое же количество вещества  $A$  и в тех же условиях. Окраску полученной жидкости сопоставляют с серией окрашенных растворов и определяют, к какому из них ближе всего подходит окраска этой жидкости. Такой метод прост, но он требует приготовления серии окрашенных растворов. Так как их окраска часто меняется с течением времени, то этот способ удобен только в применении к разовым, эпизодическим определениям. Кроме того, человеческий глаз является исключительно чувствительным аппаратом для различия оттенков цвета. Для оценки же интенсивности окраски одного тона глаза менее приспособлены. Они быстро утомляются, и чувствительность их снижается. Поэтому для колориметрических массовых анализов применяют приборы, снабженные фотоэлементами, так называемые фотоколориметры или фотоэлектроколориметры, а также спектрофотометры.

Отечественные колориметры типов ФЭК-М, ФЭКН-57 и другие им подобные дают возможность проводить анализ с высокой точностью. Они удобны и надежны в эксплуатации и работают безотказно в течение ряда лет.

Схема устройства прибора ФЭК-М показана на рис. 11.2. Свет от лампы  $L$  отражается двумя зеркалами ( $Z_{\text{п}}$  и  $Z_{\text{л}}$ ) и направляется к фотоэлементам: правому  $\Phi_{\text{п}}$  и левому  $\Phi_{\text{л}}$ . На пути световых лучей находятся светофильтры  $C_{\text{п}}$  и  $C_{\text{л}}$ , кюветы  $K_{\text{п}}$  и  $K_{\text{л}}$ , а также щелевая диафрагма  $D$  и так называемые фотометрические нейтральные клинья  $K_1$  и  $K_2$ , слу-

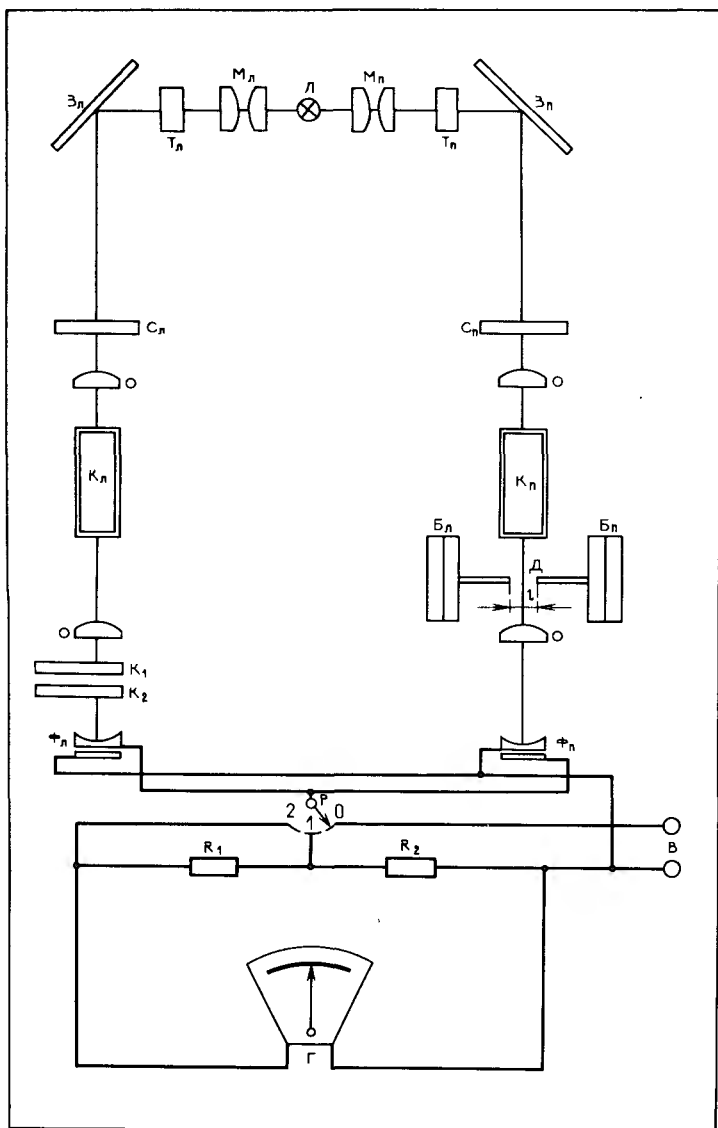


Рис. 11-2. Схема устройства фотоколориметра ФЭК-М.

жащие для грубой и точной настройки прибора. Фотоэлементы, селеновые вентильного типа, включены по схеме, обеспечивающей отсутствие отклонения гальванометра  $G$ , при одинаковой э. д. с., возбуждаемой в них освещением. В оптическую схему прибора входят конденсоры  $M_{\text{п}}$  и  $M_{\text{л}}$  и линзы  $O$ . Теплозащитные стекла  $T_{\text{п}}$  и  $T_{\text{л}}$  служат для поглощения инфракрасного излучения лампы  $L$ ; они предохраняют растворы в кюветах  $K_{\text{п}}$  и  $K_{\text{л}}$ , а также фотоэлементы  $\Phi_{\text{п}}$  и  $\Phi_{\text{л}}$  от излишнего нагревания. Стрелочный гальванометр  $G$  применяется как нулевой прибор. Рукоятка  $P$  имеет три положения, обозначенные 0, 1 и 2. При положении 0 гальванометр  $G$  отключен. В этом положении рукоятка должна находиться в перерывах между измерениями, а также в том случае, когда в качестве нуль-инструмента применяются выносной гальванометр (чувствительностью от  $5 \cdot 10^{-8}$  до  $10^{-7}$  А на деление), присоединяемый к зажимам  $B$ . При положении 1 производится предварительное подведение этой стрелки к 0 и фиксация положения измерительного барабана. Таким образом, рукояткой  $P$  гальванометр  $G$  может переключаться на меньшую, а затем на большую чувствительность или совсем отключаться (положение 0).

Прибор снабжен несколькими светофильтрами: нейтральным, зеленым, синим, красным, желтым и сине-зеленым. Зеленый светофильтр имеет максимум светопропускания в интервале длин волн 0,52—0,54 мкм, синий в интервале 0,45—0,48 мкм и т. д. Ниже представлены данные о цвете и соответствующих ему длинах волн:

| Цвет                        | Длина волны,<br>мкм | Цвет                               | Длина волны,<br>мкм |
|-----------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|
| Инфракрасные лучи . . . . . | Более 0,760         | Зеленый . . . . .                  | 0,540—0,520         |
| Красный . . . . .           | 0,760—0,620         | Голубой . . . . .                  | 0,520—0,480         |
| Оранжевый . . . . .         | 0,620—0,585         | Синий . . . . .                    | 0,480—0,450         |
| Желтый . . . . .            | 0,585—0,575         | Фиолетовый . . . . .               | 0,450—0,400         |
| Желто-зеленый . . . . .     | 0,575—0,550         | Ультрафиолетовые<br>лучи . . . . . | Менее 0,400         |

Применение светофильтров существенно повышает чувствительность измерений, так как светофильтры выделяют из всего светового потока как раз ту область, которая соответствует максимальному поглощению света колориметрируемым раствором. Светофильтр как бы отсекает «балластный свет», т. е. те участки спектра, которые пропускаются почти без поглощения данным раствором.

Следует рассмотреть способы измерения интенсивности окраски на фотоколориметре ФЭК-М (см. рис. 11.2). Если

в обе кюветы — правую  $K_p$  и левую  $K_l$  налить растворитель, например дистиллированную воду, то световые потоки при открытой щелевой диафрагме  $D$  и соответствующем положении нейтральных клиньев  $K_1$  и  $K_2$  будут одинаковой интенсивности и стрелка гальванометра  $G$  будет стоять на нуле. Поскольку обычно характеристики обоих фотоэлементов не совсем одинаковы, то это нулевое положение стрелки гальванометра достигается регулированием интенсивности левого светового потока нейтральными клиньями. Если теперь налить в одну из кювет окрашенный раствор, то световой поток, падающий на соответствующий фотоэлемент, ослабнет и потребуются изменение ширины щели  $l$  или положения нейтральных клиньев, чтобы компенсировать это ослабление. Из сказанного ясно, что может применяться несколько способов измерения на данном приборе. Для осуществления этих способов щелевая диафрагма  $D$  связана с двумя отсчетными барабанами — правым  $B_p$  и левым  $B_l$ , на которых нанесены по две шкалы (красная и черная).

Щелевая диафрагма представляет собой прямоугольник, две боковые грани которого перемещаются: расходятся или сближаются. Ширина щели при этом изменяется от максимального раскрытия, соответствующего цифре 100 по черной шкале левого барабана, и до полного закрытия, соответствующего 0 по той же шкале. Угол поворота оси барабанов  $\alpha$  пропорционален ширине щели  $l$ :  $l = \alpha/360$ . При  $\alpha = 0$  щель полностью закрыта ( $l = 0$ ); при повороте барабана на  $90, 180, 270$  и  $360^\circ$  щель раскрыта соответственно на одну четверть, на половину, на три четверти, и, наконец, полностью. Так как ширина щели пропорциональна интенсивности светового потока, то, следовательно,  $l = \tau = \alpha/360$ . Деления черной шкалы и показывают  $\tau$ , т. е. светопропускание щелевой диафрагмы. Таким образом, угол поворота оси барабанов  $\alpha$  связан с делениями черной шкалы, нанесенной на левом барабане,  $\tau$  соотношением  $\tau = \alpha/360$ , или в процентах  $\tau = \alpha/360 \cdot 100$ . При полном закрытии щели  $\alpha = 0$  и  $\tau = 0$ ; при полном открытии щели  $\alpha = 360^\circ$  и  $\tau = 1$  или 100%. Формула отражает тот факт, что степени раскрытия щелевой диафрагмы пропорциональна интенсивность светового потока.

При использовании левого барабана измерения выполняют следующим образом: в правую кювету наливают исследуемый раствор, а в левую чистый растворитель или чистый растворитель со всеми реактивами, применяемыми

для приготовления окрашенного раствора, кроме раствора, содержащего определяемое вещество. Такая смесь носит название раствора сравнения.

Щель  $l$  полностью раскрывают, т. е. ставят индекс левого барабана на нулевое деление по шкале оптической плотности (красной) и на сотое деление по шкале светопропускания (черной). При включении гальванометра рукояткой  $P$  на первую позицию его стрелка отклоняется, так как левый фотозлемент освещен ярче, чем правый. Вращением круговых фотометрических клиньев  $K_1$  и  $K_2$  стрелку гальванометра подводят к нулю и окончательно устанавливают ее на нуль после поворота рукоятки  $P$  на поз. 2. Теперь положение фотометрических клиньев уравнивает разницу в окраске исследуемого раствора и растворителя. Не меняя положения этих клиньев, выключают гальванометр рукояткой  $P$ , заменяют правую кювету с раствором другим такой же кюветой, наполненной чистым растворителем или раствором сравнения. Световые потоки теперь вновь различны, правый стал интенсивнее левого. Для уравнивания их вращают барабан, прикрывая щель. Сначала включают гальванометр рукояткой  $P$  на первую позицию, подводят вращением барабана стрелку к 0, переводят эту рукоятку на вторую позицию и окончательно устанавливают стрелку гальванометра на 0. После этого гальванометр выключают и записывают деления по шкалам левого барабана (для наглядности все эти манипуляции показаны на схеме рис. 11.3). Очевидно, что положение щели  $l$  компенсирует окраску испытываемого раствора, точнее, разницу в окрасках испытываемого раствора и чистого растворителя. При этом деления черной шкалы показывают светопропускание раствора, т. е.  $\tau = I/I_0$  \* (в долях или в процентах), а соответствующие деления красной шкалы — экстинкцию, т. е. светопогашение раствора,

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{\tau} = -\lg \tau.$$

Если таким образом провести измерения интенсивности окраски ряда растворов различной, но заведомо известной концентрации и построить на основании этих измерений график, то получатся линии, показанные на рис. 11.4. Как видно, экстинкции, т. е. отсчеты по красной шкале левого

---

\* Здесь  $I_0$  — сила света, падающего на раствор, а  $I$  — сила света, прошедшего раствор.

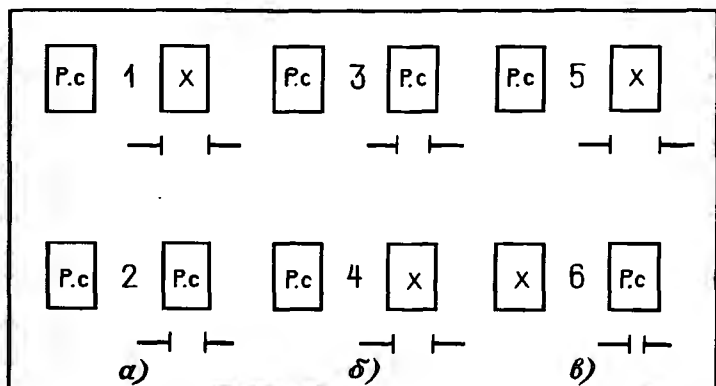


Рис. 11-3. Способы измерения на фотоколориметре.

*a* — первый способ, работа на левом барабане; *б* — второй способ, работа на правом барабане; *в* — третий способ, работа на левом барабане с повышенной чувствительностью; *P.c* — раствор сравнения; *X* — испытуемый раствор, интенсивность окраски которого сравнивают с интенсивностью окраски раствора сравнения; 1 — диафрагма полностью открыта, световые потоки уравниваются оптическими клиньями; 2 — положение оптических клиньев оставлено без изменения, различие световых потоков скомпенсировано сдвижением диафрагмы; 3 — диафрагма на нуле по правой красной шкале (угол поворота 108°), потоки уравниваются оптическими клиньями; 4 — положение оптических клиньев оставлено без изменения, различие световых потоков скомпенсировано сдвижением диафрагмы; 5 — диафрагма полностью открыта, световые потоки уравниваются оптическими клиньями; 6 — положение оптических клиньев оставлено без изменения, различие световых потоков скомпенсировано сдвижением диафрагмы.

барабана, прямо пропорциональны концентрации — зависимость изображается прямой. Зависимость коэффициентов светопропускания от концентрации изображается кривой.

На правом барабане также нанесены две шкалы — красная и черная. Связь между ними такова же, как и для шкал левого барабана. При работе по правому барабану в обе кюветы наливают растворитель и, установив индекс правого барабана на нуль делений шкалы оптической плотности (красной), оптическими клиньями приводят стрелку гальванометра к нулю. Для этого, как и при всех других операциях на фотоколориметре, сначала ставят рукоятку *P* на поз. 1, приводят клиньями стрелку к нулю, а затем переводят рукоятку *P* на поз. 2 и окончательно устанавливают стрелку гальванометра на нуль. После этого, выключив гальванометр, в правую кювету наливают испытуемый раствор и, постепенно включая гальванометр, компенсируют окраску

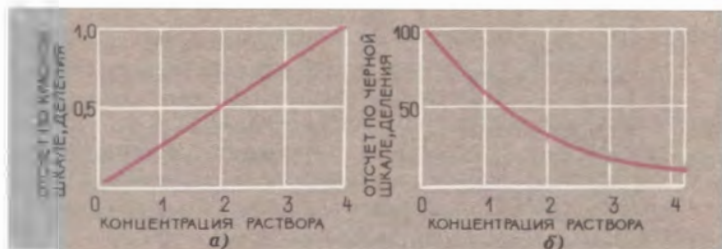


Рис. 11-4. Колориметрирование по левому барабану (первый способ).  
 а — экстинкция, или оптическая плотность; б — светопропускание.

этого раствора увеличением щели диафрагмы. Оптическую плотность раствора отсчитывают теперь по шкалам правого барабана, получая графики, аналогичные показанным на рис. 11.4. Таковы два способа работы на приборе.

Первый способ имеет то преимущество, что при работе по левому отсчетному барабану может быть измерена окраска раствора в принципе любой концентрации. Точность измерения при этом будет различной. Наибольшие ошибки возможны при измерении интенсивно окрашенных растворов, т. е. при малом открытии щели. Эта область отвечает экстинкциям, превышающим 0,5. На шкалах правого барабана эта область устранена. При работе по шкалам правого барабана точность выше, но область измерений уже.

Предложен и еще один способ измерения, заключающийся в следующем: в правую кювету наливают испытуемый окрашенный раствор, а в левую — раствор сравнения. Щель диафрагмы полностью раскрывают и уравнивают интенсивность световых потоков оптическими клиньями, т. е. поступают так же, как это описано в первом способе при работе по левому барабану. После этого меняют положение кювет — ставят кювету с испытуемым раствором в левое гнездо, а кювету с раствором сравнения — в правое. Полученное нарушение баланса уравнивают вращением барабана. В отличие от первого варианта (см. рис. 11.3) здесь необходимый угол поворота барабана должен быть примерно в 2 раза больше, чем в первом варианте. В первом способе испытуемый окрашенный раствор только в правой кювете заменялся более прозрачным раствором сравнения, в левой же кювете оставался раствор сравнения. При данном же способе и в правом и в левом гнезде растворы меняются, при-



чем так, что интенсивность левого светового потока ослабляется дважды. Это заставляет поворачивать ось барабана на больший угол, чем в первом способе, т. е. той же интенсивности окраски испытуемого раствора в этом случае отвечают гораздо большие (примерно в 2 раза) числа отсчета по левому барабану. Следовательно, чувствительность измерения при третьем способе возрастает против чувствительности первого способа примерно в 2 раза. Все эти способы схематически показаны на рис. 11.3.

Детальное описание всех узлов прибора приводится в руководстве по пользованию, которое входит в комплект поставки прибора.

При обращении с прибором важно иметь в виду следующее. При включении прибора в сеть, а также и при всех перерывах в измерениях рукоятка  $P$  должна находиться в положении 0. Положение рукоятки  $P$  должно переводиться сначала в поз. 1 и лишь после подведения стрелки гальванометра к нулю тем или другим способом, т. е. нейтральными клиньями или изменением ширины щели, можно переводить рукоятку  $P$  в поз. 2. В периоды, когда на приборе работа не производится, гальванометр должен быть арретирован. Измерения на приборе следует начинать спустя по крайней мере 20 мин после включения лампы  $L$  и открытия шторки. При длительном освещении фотоэлементы работают более стабильно; характеристика излучения лампы  $L$  также стабилизируется лишь с течением времени. Поэтому при кратковременных перерывах в работе целесообразно не отключать прибор. Если же считают нужным предотвратить излишнее нагревание кювет или фотоэлементов, то можно пользоваться шторкой, перекрывая ею световые потоки.

Кюветы следует закрывать крышками, особенно при работе с летучими жидкостями. Постепенно на внутренних оптических деталях прибора образуется налет, снижающий чувствительность прибора. Удаление этого налета может выполняться только специалистом по приборам. Следует заметить, что при аккуратном обращении и точном соблюдении указаний руководства прибор ФЭК-М может длительно эксплуатироваться без снижения точности измерений. Ошибки при колориметрировании могут быть обусловлены особенностями прибора и неточностями в приготовлении колориметрируемых растворов.

К особенностям прибора, вызывающим ошибки, в первую очередь надо отнести неодинаковость кювет, номиналь-

но имеющих одно и то же расстояние между стенками. Важно рабочее расстояние, т. е. то, которое проходит световой луч, а не расстояние между боковыми стенками. Для проверки одинаковости кювет может быть предложен следующий способ: в правое гнездо помещают одну из проверяемых кювет, заполненную каким-либо не слишком интенсивно окрашенным раствором. Затем при полностью выключенных оптических клиньях изменением щели диафрагмы приводят показания гальванометра к нулю. Отключив гальванометр, меняют кювету, устанавливая в правое гнездо другую кювету того же номера, заполненную тем же окрашенным раствором. Включают гальванометр: при одинаковости обеих кювет его стрелка должна оставаться на нуле. Таким же образом проверяют и другие кюветы того же номера. Следует предостеречь от проверки кювет на чистой воде — ошибка довольно распространенная. Светопропускание чистой воды близко к единице, поэтому даже значительная разница рабочих расстояний у двух кювет при их сравнении в заполненном чистой водой состоянии может остаться незамеченной. Проверять, вернее, сравнивать кюветы, надо заполнив их окрашенной жидкостью того же состава, что и та, которую предполагается затем исследовать. Таким образом, если подбирают кюветы для колориметрического определения содержания, например железа сульфосалицилатным способом или кремнекислоты по синему кремнемолибденовому способу, то и сравнение их надо проводить с этими растворами. При этом интенсивность их окраски должна быть такой, чтобы угол поворота оси барабана находился в пределах  $240-300^\circ$ .

Другой причиной, снижающей чувствительность определения слабоокрашенных растворов, точнее говоря, вносящей некоторую неопределенность в получаемые при этом результаты, является наличие «мертвого угла» поворота оси барабана. Существует некий угол поворота, практически не отражающийся на положении стрелки гальванометра. Значение этого угла для неразболтанных хорошо отрегулированных приборов мало. По наблюдениям ВТИ, оно не превышает  $1-2^\circ$ .

Для приборов, находившихся долгое время в эксплуатации, угол этот больше; он может достигать  $3-5^\circ$  и более<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Такой угол отвечает отклонению от нуля по правой красной шкале примерно на 0,015 деления. Угол в  $1-2^\circ$  отвечает отклонению от нуля по правой красной шкале на 0,005.

При измерении интенсивности окраски сильно разбавленных растворов, обладающих слабой окраской, влияние «мертвого угла» на результаты определения может оказаться существенным. При очень разбавленных растворах результаты измерения будут соизмеримы со значением «мертвого угла». Уменьшить роль этого фактора можно, применяя двукратное измерение, т. е. приведение стрелки гальванометра к нулю вращением барабана сначала только в одну сторону, а затем повторением этой операции, но уже при вращении барабана в другую сторону. Полученные отсчеты будут различны. Принимая их среднее арифметическое значение, можно уменьшить ошибку от «мертвого угла». При этом встречаются случаи, когда положение барабана соответствует как бы отрицательным значениям, т. е. окраска раствора сравнения оказывается как бы интенсивнее окраски колориметрируемого раствора. С такими казусами придется сталкиваться при попытке колориметрировать растворы, в которых или совсем не содержится определяемое вещество, или его концентрация исключительно мала. В этом случае также надо проводить двукратное измерение, оценивая отрицательное отклонение на глаз или используя условный нуль, т. е. подводя стрелку гальванометра не к нулю, а к какому-либо делению, дающему возможность получать только положительные отсчеты по барабану, а затем вводить поправку. Все эти ухищрения не дают права считать получаемые при этом результаты достоверными. Однако к ним в некоторых случаях приходится прибегать, например, чтобы разрушить иллюзию о присутствии определяемого вещества в тех растворах, где оно быть не может.

## 11.5. ПЛАМЯФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Пламяфотометрический метод основан на возбуждении атомов определяемого элемента действием высокой температуры. Возбужденные атомы, возвращаясь в нормальное, невозбужденное состояние, излучают свет вполне определенной спектральной характеристики, присущей только данному элементу. Специальными светофильтрами именно это специфическое излучение может быть отфильтровано от посторонних излучений, и его интенсивность измерена фотоэлементом или фотоспротивлением. Так как интенсивность измеряемого излучения определяется не только концентра-

цией элемента, но и другими факторами — количеством раствора, попадающего в высокотемпературную область, температурой пламени, расположением пламени относительно измерителя интенсивности излучения и т. д., то перед определением проводят тарировку стандартными растворами, не меняя все условия измерения. Такую тарировку выполняют как перед единичным измерением, так и перед их серией. Выгоднее применять пламяфотометрию именно для серийных измерений.

Другими методами количественного анализа — волюмометрическим, нефелометрическим, кондуктометрическим, потенциометрическим, полярографическим, спектрометрическим и т. д. — при химическом контроле пароводяного хозяйства пользуются значительно реже, чем колориметрическим и объемным. Потенциометрический и кондуктометрический методы использованы для автоматических рН-метров, солемеров и кислородомеров. В ручном лабораторном анализе эти приборы также иногда применяются.

Нефелометрически (по интенсивности образующейся мутности) часто судят о концентрации хлоридов, сульфатов, кальция и других элементов, но такой способ дает только ориентировочную оценку содержания этих веществ.

## 11.6. ТЕХНИКА НЕКОТОРЫХ ОПЕРАЦИЙ

**Отсчет уровня по бюретке.** Для правильного выполнения этой операции необходимы следующие условия:

1. Бюретка должна быть чистой как изнутри, так и снаружи. В частности, на ее внутренней поверхности не должно оставаться капель раствора, эта поверхность должна равномерно смачиваться жидкостью; на поверхности мениска не должно быть плавающих пылинок или кусочков, например от пробок.

2. Если деления на бюретке плохо различимы, то следует протереть их кусочком фильтровальной бумаги, содержащим тонкий порошок графита или сажи. Частички этого порошка остаются в рисках делений, и они становятся хорошо различимы.

3. Бюретка должна быть установлена строго вертикально.

4. При отсчете глаз наблюдателя должен быть расположен в плоскости уровня жидкости в бюретке.

5. Отсчет следует выполнять спустя некоторое время, обычно через 1—2 мин, необходимое для стекания жидкости со стенок бюретки. При небольших расходах титруемого раствора (до 5 мл) этой предосторожностью можно пренебречь.

6. Необходимо отсчитывать не только десятые доли миллилитра, но и сотые, оценивая их число на глаз. Поэтому и записывать израсходованный объем раствора надо с двумя значащими цифрами после запятой, например 7,67 мл. Если уровень стоит точно на делении, то следует ставить нуль на месте сотых. При работе с микробюретками то же относится к третьему знаку за запятой.

7. При титровании надо следить, чтобы в носике бюретки отсутствовали пузырьки воздуха. Само титрование (нажим на бусинку) надо проводить так, чтобы воздух не забирался в носик бюретки. Капли должны иметь небольшие размеры, что особенно важно при очень малых расходах титрованного раствора. При таких «капельных» расходах, т. е. когда количество пошедшего на титрование раствора считается числом капель, полезно парафинировать кончик носика, предварительно сделав его отверстие достаточно узким. Парафинированием (опусканием кончика носика в расплавленный парафин при продувании воздуха через отверстие носика, чтобы оно не заплывилось) удается довести объем капли до 0,012—0,015 мл.

**Отмеривание объемов пипеткой.** Для правильного отмеривания объемов пипеткой необходимо соблюдать следующее:

- 1) пипетку следует держать вертикально;
- 2) внутренняя и наружная поверхности пипетки должны быть чисты; на внутренней поверхности должны отсутствовать капли, раствор должен смачивать эту поверхность равномерно;
- 3) глаз наблюдателя должен быть расположен в плоскости уровня жидкости в пипетке;
- 4) жидкость должна вытекать из пипетки не быстро, но и не слишком медленно; время вытекания жидкости из пипетки должно составлять 15—30 с (для пипеток небольшой емкости 10—20 с);

5) недопустимо применять выдувание остатков жидкости из пипетки; целесообразен такой прием: после окончания вытекания жидкости считают до десяти и прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда так, чтобы произошло стекание остатков раствора.

**Количественный перевод раствора в другой сосуд.** Это выражение означает, что анализируемый раствор полностью и без потерь переливают в другой сосуд. Для аккуратного проведения этой процедуры применяют в случае необходимости воронку или сливают жидкость по стеклянной палочке либо через носик стакана. При этом наблюдают, чтобы капли раствора не стекали по наружной стенке стакана или колбы, из которой переливают данный раствор. Особенно велика возможность потери жидкости при переливании ее из фарфоровых или платиновых чашек, конических колб или стаканов, не имеющих носика. В этих случаях целесообразно применять хорошо смачивающиеся стеклянные палочки. Если это не противоречит дальнейшим операциям с раствором, то можно провести под носиком или под краем чашки пальцем, предварительно потерев им кусочек парафина. Такая операция делает стенку сосуда в этом месте не смачиваемой водой, что уменьшает опасность стекания по ней жидкости. Стелянную палочку следует держать под определенным углом к стенке чашки. Как слишком острый, так и чересчур тупой угол наклона опасны из-за возможного стекания раствора по наружной стенке чашки.

После переливания всего раствора стенки чашки, или стакана, или колбы, т. е. того сосуда, из которого переливался раствор, должны быть тщательно обмыты со сбором промывной воды в ту же колбу, где должен быть количественно собран данный раствор. Обмыть нужно и стеклянную палочку, и воронку, причем у воронки обмывают как внутреннюю поверхность, так и наружную поверхность шейки. Обмывание следует осуществлять той жидкостью, которая в данном случае рекомендуется, например дистиллированной водой, раствором аммиака, подкисленной дистиллированной водой и т. д. Удобнее всего обмывание осуществлять из промывалки.

**Количественный перевод осадка на фильтр.** Эту операцию проводят по-разному в зависимости от свойств и количества осадка. Если осадок велик и перенос его на фильтр осложнит последующее промывание и замедлит процесс фильтрования, то предварительно применяют деконтацию. Для этого жидкость сливают по палочке на фильтр, по возможности не захватывая осадка. Когда таким образом, почти вся жидкость будет слита, оставшийся в стакане осадок перемещают сильной струей промывочной жидкости из промывалки. Одновременно этой струей смывают крупинки осадка

со стенок стакана и стеклянной палочки. Хорошо перемешав осадок, дают ему осесть и жидкость вновь сливают по стеклянной палочке на фильтр, по возможности не захватывая осадка. Такую операцию выполняют несколько раз; если количество оставшейся в стакане жидкости  $W$ , а количество промывной жидкости, используемое каждый раз для перемешивания осадка,  $V$ , то после  $N$  операций концентрация веществ, от которых отмывают осадок, снизится в  $(V:W)^N$  раз. Если, например,  $W=5$  мл, а  $V=25$  мл, то после трех деконтакций концентрация снизится в 125 раз, после четырех — в 625 раз, после пяти — в 3125 раз и т. д. После нескольких деконтакций осадок смывают на фильтр. Приставшие к стенкам и дну стакана крупинки осадка удобно стирать кусочком беззольного фильтра. Для этого, оторвав четвертую часть фильтра и увлажнив ее дистиллированной водой, обтирают ею кончик стеклянной палочки таким образом, чтобы все крупинки осадка были перенесены со стекла на бумагу (не на пальцы!). Бумажку бросают в стакан, вливают в него очень немного (1—2 мл) дистиллированной воды или промывной жидкости и, перевернув палочку резиновым колпачком, надетым на ее конец, двигают бумажный кусочек по всему дну и по стенкам стакана, снимая им крупинки осадка. Когда это будет достигнуто, наклонив стакан, осторожно переносят палочкой бумажный комочек на фильтр и сейчас же тщательно обмывают стенки стакана из промывалки. Затем промывают на фильтре осадок, перемешивая его струей из промывалки и стремясь смыть осадок вниз, т. е. в вершину конуса фильтра. При промывании осадка следует сначала заполнить сифон промывалки жидкостью, зажав пальцами резиновую трубку, и лишь затем, постепенно ослабляя нажим, подавать жидкость на фильтр. Невыполнение этого условия может привести к выбрасыванию части осадка струей жидкости из промывалки. Особенно опасны в этом отношении воздушные пузыри, появляющиеся в струе промывочной жидкости, когда ее количество в промывалке становится незначительным.

**Проверка полноты осаждения.** После введения реактива-осадителя и создания условий, обеспечивающих осаждение, выжидают, пока жидкость над осадком не станет достаточно прозрачной. Тогда добавляют еще небольшое количество реактива-осадителя, наблюдая, не произойдет ли помутнение раствора и выделение осадка. Если жидкость замутилась, то это свидетельствует о неполном осаждении веще-

ства из-за недостаточного количества введенного реактива-осадителя. В этом случае повторяют осаждение, увеличив дозу осадителя. Отсутствие же помутнения свидетельствует о том, что количество введенного реактива-осадителя достаточно.

Проверка полноты осаждения, точнее, проверка достаточности введенной дозы реактива-осадителя должна выполняться во всех случаях, когда результаты осаждения не дают прямых указаний на то, что избыток осадителя достигнут. Если, например, количество образовавшегося осадка весьма невелико и, очевидно, во много раз меньше того, которое соответствует примененной дозе осадителя, то полноту осаждения можно не проверять. Проверка полноты осаждения не нужна также в тех случаях, когда избыток реактива-осадителя легко обнаруживается непосредственно, например, по запаху (аммиак, сероводород), цвету жидкости и т. д.

**Высушивание до постоянной массы.** Для выполнения этой операции служит сушильный шкаф, снабженный термометром и терморегулятором. При высушивании какого-либо вещества не следует помещать в этот шкаф другие влажные предметы, например колбы, стаканы, чашки, пробирки и т. п. Одновременно высушивать можно лишь материалы, имеющие примерно одинаковую влажность (ряд фильтров, несколько бюксов с пробами накипи, чашки с сухими остатками и пр.).

Высушивание негигроскопичных веществ, например накипей, коррозионных отложений и т. п., проводят в чашечках или стаканчиках. Вещества, которые после высушивания могут поглощать влагу из воздуха, следует высушивать и взвешивать в бюксах. Их открывают в сушильном шкафу, укладывая крышечки рядом. По истечении назначенного срока высушивания бюксы закрывают каждый своей крышечкой и устанавливают<sup>1</sup> их в эксикатор. Охлажденные бюксы взвешивают и повторяют высушивание. Такие операции выполняют до получения масс, различающихся лишь на несколько единиц в четвертом знаке после запятой. Последнюю массу и принимают для расчетов.

---

<sup>1</sup> Для того чтобы брать и переносить нагретые до 100–120 °С предметы, на пальцы следует надевать кусочки толстостенной резиновой трубки, разрезанные вдоль. Эти кусочки хорошо держатся на большом и указательном пальцах и предохраняют их от ожогов.



Многие вещества могут изменять свою массу не только вследствие испарения влаги, но и по причине летучести или из-за окисления. Последний процесс может вызвать увеличение массы, во всяком случае в первой стадии окисления, сопровождающегося поглощением кислорода без выделения продуктов окисления. Такое увеличение массы наблюдается при высушивании некоторых органических материалов.

Особые предосторожности надо соблюдать при высушивании фильтров для определения содержания взвешенных веществ в воде или содержания нерастворимых в воде соединений в отложениях. Фильтр приходится высушивать в сложенном по форме воронки состоянии, так как складывание высушенного до постоянной массы фильтра сопровождается разламыванием бумаги. Сложив фильтр по воронке, вынимают его и укладывают в чистый, достаточно широкий и высокий бюкс. Высушивание ведут при температуре, не превышающей 105–110°С. По достижении постоянной массы фильтр увлажняют несколькими каплями дистиллированной воды, помещают в воронку, осторожно расправляют и наполняют дистиллированной водой. Фильтрат обычно содержит некоторое количество бумажных волокон; если их не вернуть на фильтр, то масса его после последующего высушивания будет уменьшена. Чтобы этого не произошло, фильтрат вновь пропускают через фильтр, на котором и остаются все принадлежащие ему волокна. После этого фильтр готов к употреблению.

Для каждого высушиваемого вещества устанавливается особая температура в шкафу. Чаще всего высушивание проводится при 105–110 °С. При этой температуре высушивают пробы накипей, фильтры, сухие остатки, полученные при выпаривании воды. Для высушивания других веществ указываются иные температуры. Так, например, масла, выделенные экстракцией из вод, высушивают при низкой температуре – около 65–75 °С. Длительность самого процесса высушивания в этом случае сокращают.

Иногда в сушильный шкаф приходится помещать вещества, выделяющиеся агрессивные газы. Например, при определении содержания кремнекислоты в накипях и отложениях рекомендуется смесь, полученную после выпаривания соляной кислоты, погреть до 120 °С в течение 1 ч или при 130–140 °С в течение нескольких минут. При таких температурах из осадка выделяются некоторые количества HCl, поэтому для таких операций целесообразно выделить

особый сушильный шкаф, внутренняя поверхность которого должна быть покрыта термостойкими и кислотостойкими красками или эмальями.

При всех работах с сушильными шкафами надо иметь в виду, что температура их внутренних поверхностей выше, чем указываемая термометром. Экспериментально установлено, что это превышение достигает иногда 10–15 °С. Для уменьшения этой разницы, которую при некоторых операциях нельзя не учитывать, можно подкладывать под высушиваемые предметы пористые фарфоровые пластинки или стеклянные трубочки, соединенные (сплавленные) друг с другом в виде решетки. Применение таких подкладок доводит температуру высушиваемых предметов примерно до той, которая указывается термометром.

Можно поступать иначе, погружая кончик термометра в металлический стаканчик и засыпая его медными или латунными опилками. При этом температура, указываемая термометром, ближе к температуре высушиваемых предметов, соприкасающихся с металлическими стенками и полками шкафа. Однако этот второй способ встречает возражения в тех случаях, когда температура в процессе высушивания должна меняться. Следить за меняющейся температурой мешает в этом случае тепловая инерция медных опилок.

**Прокаливание до постоянной массы.** Прокаливание в химических лабораториях электростанций выполняют в электрических муфельных печах, снабженных терморегуляторами и термопарами. Наивысшая температура, достигаемая в этих печах, не превышает 1000 °С, при более высоком нагреве обмотка печи перегорает. Как видно из табл. 11.1, для прокаливания различных веществ требуются разные

Таблица 11.1

Температуры для прокаливания некоторых веществ (указаны наиминишие температуры, а также те, превышать которые не следует или не нужно)

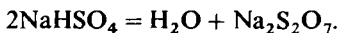
| Вещество                       | Температура, °С | Вещество                                      | Температура, °С |
|--------------------------------|-----------------|---|-----------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 1000            | CaO   | 1100–1200       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1000            | Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 850–950         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 850–900         | NaCl  | 500–550         |
| CuO                            | 800–850         | Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 900–950         |
| BaSO <sub>4</sub>              | 800–850         | PbSO <sub>4</sub>                             | 600–700         |
| CaSO <sub>4</sub>              | 850–900         | AgCl  | 450             |

температурные условия, причем только прокаливание окиси кальция требует температур более высоких, чем те, которые могут быть получены в обычных электрических муфельных печах.

**Сплавление.** Сплавление требуется для разложения (иногда говорят вскрытия) материалов, нерастворимых или не полностью растворимых в кислотах. К таковым принадлежат многие отложения, образующиеся в котлах: окалины; различные коррозионные образования и т. п.

Для сплавления применяют различные вещества; чаще всего пользуются едкими щелочами (NaOH), содой или смесью соды с поташом ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ), бисульфатом натрия ( $\text{NaHSO}_4$ ), пиросульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), реже перекисью натрия с содой, бурой. Сплавление с содой или со смесью ее с поташом, а также сплавление с бурой, бисульфатом или пиросульфатом натрия выполняют в платиновых тиглях; сплавление с едким натром — в никелевых или серебряных тиглях; сплавление с перекисью натрия — в железных. Температуры плавления всех этих веществ даны в табл. 11.2.

Следует отметить, что некоторые вещества, например кремнекислота, слишком энергично взаимодействуют с расплавленной щелочью; это заставляет вести сплавление осторожно, постепенно нагревая смесь. Так же осторожно надо вести сплавления с бисульфатами калия и натрия, так как при плавлении их выделяется значительное количество воды, происходит вспучивание и вскипание массы, что может повлечь выброс ее из тигля:



Имеются указания, что активное разложение анализируемого материала при его сплавлении с бисульфатами начинается лишь после их превращения в пиросульфат. Так как пиросульфаты калия и натрия не выделяют воды при сплавлении и плавятся спокойно, то часто предпочитают эти вещества бисульфатам. Из пиросульфатов предпочтительнее пиросульфат натрия, плавящийся при низшей температуре (натрий при  $402^\circ\text{C}$ , а калий — выше  $440^\circ\text{C}$  и с разложением до  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

При сплавлении необходимо считаться с воздействием сплава на материал тигля, в котором проводится сплавление. Едкие щелочи, смеси с перекисью натрия и пиросульфаты (последние при высокой температуре) заметно дей-

ствуют на платину. В присутствии значительных количеств железа на платину действуют и сплавы на основе соды и поташа. Сплавление со щелочами надо проводить в никелевых или серебряных тиглях. Следует помнить, что серебро плавится при  $960,5^{\circ}\text{C}$ , а никель (чистый) — при  $1453^{\circ}\text{C}$ , но серебро гораздо устойчивее к различным веществам, которые могут присутствовать в сплавах накипей и отложений.

Таблица 11.2

**Температуры плавления веществ, обычно применяемых для сплавления**

| Вещество             | Формула  | Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ |
|----------------------|--|---|
| Едкий натр           | $\text{NaOH}$                                    | $327,6 \pm 0,9$                           |
| Сода                 | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                         | 852—856                                   |
| Поташ                | $\text{K}_2\text{CO}_3$                          | 891                                       |
| Смесь соды с поташом | $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ | Ниже 800                                  |
| Бисульфат натрия     | $\text{NaHSO}_4$                                 | 186                                       |
| Пиросульфат натрия   | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$                | 402                                       |
| Перекись натрия      | $\text{Na}_2\text{O}_2$                          | Разлагается                               |
| Бура                 | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$                | 741                                       |

**Выпаривание.** Выпаривать приходится как слишком разбавленные растворы с целью их концентрирования, так и кислотные растворы, например соляно-кислотные при переводе кремнекислоты в нерастворимое состояние. Выпаривание с целью удаления излишней воды проводится обычно в химических стаканах на плитках или песчаных банях, удаление кислот — в фарфоровых, реже в платиновых чашках или тиглях на водяных либо паровых банях.

Для ускорения выпаривания в стаканах часто допускают кипение жидкости. Однако необходимо, чтобы это не сопровождалось потерями раствора с брызгами. В особенности опасны толчки; их избежать можно, организовав равномерное и не слишком интенсивное кипение, сделав его центром точки соприкосновения стеклянной палочки с дном стакана. Чтобы стакан не треснул, нагревать его следует на песчаной плитке или на обычной электроплитке, спираль которой не должна быть накалена до яркого свечения. На газовой горелке следует нагревать через асбестовую сетку. При всех таких операциях удобно пользоваться посудой из термостойкого стекла.

**Работа с платиновой посудой.** Нагревание в платиновой посуде (чашках, тиглях) других металлов или таких смесей, которые могут выделять металлы в свободном состоянии, совершенно недопустимо. Платина легко образует со многими металлами сплавы, которые плавятся при сравнительно низкой температуре. Не следует проводить прокаливание в платиновой посуде фосфидов, сульфитов, сульфидов и арсенидов. Разрушают платину также окиси, перекиси, нитраты, нитриты, цианиды и гидроокиси щелочных металлов. Пиросульфаты заметно действуют на платину при температуре около  $600^{\circ}\text{C}$  и выше, по-видимому, вследствие выделения  $\text{SO}_3$ . Имеются указания о переходе в пиросульфатный расплав до 3 мг платины за 1 ч плавления. Совершенно недопустимо подвергать платиновые изделия действию свободных галогенов, в особенности хлора и фтора, и веществ, способных их выделять, например смеси соляной кислоты с перекисью свинца, пиролюзитом, марганцовокислыми солями, смеси соляной и азотной кислот и т. д.

Чистые азотная, соляная, фтористоводородная кислоты слабо действуют на платину даже при температуре их кипения. Смеси соляной и плавиковой или плавиковой и серной кислот также незначительно растворяют платину. Кипящая серная кислота заметно разрушает платиновые изделия, но присутствие  $\text{SO}_2$  полностью предотвращает растворение этого металла. Хлорная кислота практически не действует на платину даже при температуре кипения.

При прокаливании платины в восстановительном пламени или при соприкосновении накаливаемой платины с углеродом, парами соединений углерода или с окисью углерода происходит образование хрупких карбидов платины. При этом изделия легко дают трещины.

Для большей прочности материал изделий из платины всегда содержит и другие платиноиды, в частности родий. Для этой же цели к платине добавляют иридий и медь. В качестве примесей в платине часто содержится железо. Появление красно-бурых пятен на поверхности платиновых изделий при их длительном прокаливании как раз и обусловлено окислением содержащегося в платине железа. Такие пятна легко устраняются действием горячей соляной кислоты. Для очистки платиновых изделий, кроме промывания их в горячей 15–20 %-ной соляной кислоте, можно применять сплавление в них борного ангидрида (температура плавления выше  $600^{\circ}\text{C}$ ), буры (плавится при  $741^{\circ}\text{C}$ ), пиро-

сульфата натрия. Последнее вещество не следует длительное время держать в платиновом тигле в расплавленном состоянии. Хорошо очищает платину сплавление в изделии гексаметафосфата натрия (при 650–700 °С). Расплавленную массу следует быстро вылить из тигля или чашки. Остатки сплава надо растворить, для чего в чашку наливают разбавленную (1:5) соляную кислоту и кипятят ее. Тигель же погружают в стакан с кислотой, в погруженном состоянии перевертывают доньшком кверху и в таком положении опускают на дно стакана. Затем стакан ставят на плитку; при нагревании сплав быстро растворяется и тигель становится совершенно чистым. Не следует очищать платиновые изделия механическими способами, например полировкой.

Каждый платиновый тигель и платиновая чашка должны иметь свою деревянную форму с деревянным же вкладышем. Эти предметы могут использоваться для разглаживания стенок тиглей, выравнивания вмятин и придания изделию первоначальной формы.

В заключение следует рекомендовать извлекать платину из всех растворов, где она может содержаться в заметных количествах. Так, если по каким-либо причинам было необходимо провести сплавление с пиросульфатом именно в платиновом тигле, то полученный сплав может содержать несколько миллиграммов платины. Для ее выделения собирают все содержащие ее растворы, упаривают их до начала кристаллизации солей, подкисляют соляной или серной кислотой, если они имеют щелочную реакцию, и восстанавливают платину до металла муравьиной кислотой или формиатом натрия. Прибавив восстановитель, нагревают жидкость. Если в ней содержались окислители, их предварительно восстанавливают, добавляя в подкисленный раствор сульфит натрия. Можно также применить выделение платины на металлическом цинке или алюминии. Эту операцию проводят на холоде, опуская в подкисленную жидкость алюминиевую фольгу или всыпая цинковую пыль. При этом окислители также должны быть предварительно восстановлены сульфитом.

По окончании выделения платины добавляют еще немного кислоты, чтобы по возможности полностью растворить металлический цинк или алюминий. Нагревают до коагуляции платины и образования темного осадка, который и отфильтровывают. Фильтр с осадком подсушивают и осторожно озоляют до полного сгорания углерода. Осадок

собирают и по мере его накопления или сдают как отходы драгоценного металла, или очищают для приготовления платинохлористоводородной кислоты, применяемой для платинирования электродов.

Следует иметь в виду, что присутствие платины создает помехи при определении некоторых элементов.

## ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

# МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИОННОМ КОНТРОЛЕ ВОДОПОДГОТОВКИ И ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА

### 12.1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ

И природные и теплоэнергетические воды следует рассматривать как сложные физико-химические системы, в которых присутствуют вещества в различной степени измельчения (в различной степени дисперсии). Ряд веществ находится в истиннорастворенном состоянии, в виде отдельных молекул или даже частей молекул — ионов. К таким веществам относятся электролиты, т. е. соли, кислоты, основания, а также многие органические вещества, например низкомолекулярные спирты, многие углеводы и др. Некоторые вещества находятся в виде более или менее крупных частиц. К ним относятся частицы окислов металлов, например железа и меди, частички глины, песка, органических веществ, капельки нефтепродуктов и т. п. В зависимости от размера частиц этих примесей существенно меняется их поведение в воде. Крупные частицы оседают, образуя осадки, или всплывают на поверхность жидкости. Их поведение определяется тяготением.

По мере уменьшения размеров частицы начинает возрастать роль факторов, связанных с поверхностными силами. Чем мельче частица, тем больше отношение ее поверхности к объему и, следовательно, к массе частицы. Действительно, если взять  $1 \text{ см}^3$  какого-либо вещества, например кварца (плотность  $2,6 \text{ г/см}^3$ ), то отношение поверхности этой частицы  $6 \text{ см}^2$  к ее массе равно  $6:2,6 = 2,3$ . Если теперь начать дробить этот кубик кварца на все более мелкие кубики, то

это отношение будет все более возрастать. Например, для кубика в  $1 \text{ мм}^3$  поверхность будет равна  $6 \text{ мм}^2$ , или  $0,06 \text{ см}^2$ , а масса такого кубика будет равна  $0,0026 \text{ г}$  (ведь их будет тысяча таких маленьких кубиков при размельчении взятого нами одного). Теперь для каждого маленького кубика отношение поверхности к его массе (в тех же единицах) будет уже не  $2,3$ , а  $0,06:0,0026 = 23$ , т. е. в 10 раз больше. Дальнейшее измельчение еще более увеличит это отношение, и для коллоидных частиц, размеры которых около  $10^{-7} \text{ см}$ , оно достигает огромных значений — несколько миллионов.

Поверхность же частицы является ареной сложных процессов. Она несет обычно электрический заряд, обусловленных адсорбцией на этой поверхности ионов определенного знака или, напротив, отрывом от поверхности тех или иных ионов. Например, частица окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеет строение, схематически представленное на рис. 12.1. Ее ядрышко составляет окись железа, вещество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Под действием молекул воды происходит гидратация поверхностных молекул этой частицы и образуется более рыхлый слой  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Гидроокись железа частично диссоциирует, отдавая в окружающую среду ионы  $\text{OH}^-$ . Возникает диффузный слой этих ионов, а сама частица вследствие потери некоторого количества отрицательно заряженных ионов гидроксила приобретает положительный заряд.

На том же рис. 12.1 показана схема строения частицы кварца. Те же процессы гидратации приводят к потере частицей положительных ионов  $\text{H}^+$  и, следовательно, к возникновению отрицательного ее заряда. Все эти процессы происходят на поверхности как крупных, так и мельчайших частиц, однако значение сил, возникающих на этой поверхности, практически не сказывается на поведении крупных частиц, но определяет поведение мельчайших. Например, при оседании крупных песчинок поверхностные силы несравнимы с массой частиц, а для мельчайших, коллоидных частиц кварца или окислов железа эти поверхностные силы во много раз превышают силу тяготения. Одинаковый по знаку заряд этих мельчайших частиц не позволяет им оседать, даже не дает им приблизиться друг к другу. Отсюда ясно, что вещество в состоянии высокого измельчения подчиняется иным законам, чем вещество в крупных компактных кусках. Вернее сказать, что для мельчайших частиц значение общих законов природы несколько изменяется.



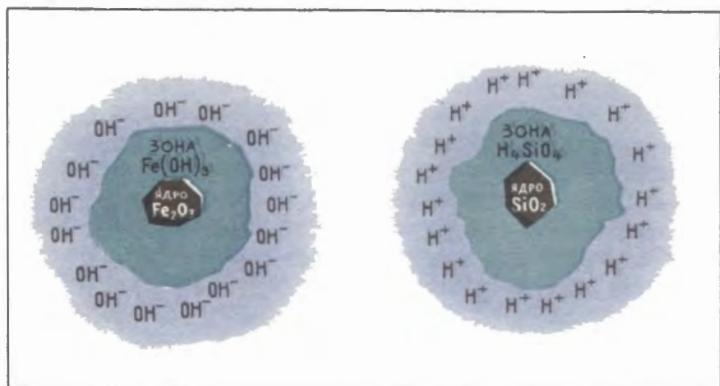


Рис. 12-1. Схема строения частичек окиси железа и кварца.

Каковы же концентрации различных примесей в различных водах, обращающихся в контурах тепловых электростанций? Концентрации эти изменяются в широких пределах — от нескольких граммов в 1 л для котловых вод низкого давления и испарителей и до сотых долей милли-

Таблица 12.1

Концентрации наиболее важных для теплоэнергетики примесей в водах

| Вода   | Концентрация примеси в воде, мкг/л |       |       |                  |                |                               | Жесткость воды, мкг-экв/л |
|--|------------------------------------|-------|-------|------------------|----------------|-------------------------------|---------------------------|
|  | Fe                                 | Cu    | Na    | SiO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |                           |
| Питательная прямо-точных котлов  | До 10                              | До 5  | До 5  | До 15            | До 10          | 20-60                         | 0,2                       |
| Питательная барабанных котлов давлением 100 кгс/см <sup>2</sup> и выше | 20-30                              | До 5  | -     | До 40            | До 10          | 20-60                         | До 1                      |
| То же до 100 кгс/см <sup>2</sup>                                       | 50-100                             | 10-20 | -     | До 80            | До 20          | 20-60                         | 3-5                       |
| Конденсат пара   | -                                  | -     | 10-15 | 15-25            | -              | -                             | -                         |
| Конденсат турбин   | -                                  | -     | 10-15 | 15-25            | До 20          | -                             | 0,5-5,0                   |

грамма в 1 л для глубоководной воды, конденсатов, питательной воды котлов СКД.

Наиболее важные примеси для некоторых вод теплоэнергетических установок перечислены в табл. 12.1.

## 12.2. СОСТОЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Большую часть растворенных в природных и теплоэнергетических водах веществ составляют электролиты. Они же являются главными участниками многих процессов подготовки воды, а также ряда отрицательных процессов, таких как коррозия конструкционных материалов, образование отложений на теплопередающих поверхностях и т. д. Вследствие этого важно ознакомиться с состоянием этих веществ в растворах.

Электролиты — это вещества, молекулы которых построены таким образом, что в водном растворе они в большей или меньшей степени распадаются на ионы, т. е. заряженные части молекулы. При этом такой распад на ионы, называемый электролитической диссоциацией электролита, совершается для различных веществ в разной степени. Такие вещества, как, например, азотная или соляная кислота, многие соли, едкий натр и едкое кали, в водных растворах распадаются на ионы практически полностью. Тогда как серная и фосфорная кислоты, аммиак (точнее, гидроокись аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) распадаются далеко не полностью. Степень диссоциации  $\alpha$  равна отношению концентрации части электролита, подвергшейся диссоциации, к общей его концентрации. Если начальная концентрация электролита (т. е. общая его концентрация)  $C_0$ , а концентрация недиссоциированной части  $C$ , то  $C_0 - C$  — концентрация диссоциированной части. Следовательно,

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - C/C_0 \text{ или } C/C_0 = 1 - \alpha.$$

Степень диссоциации зависит от концентрации электролита; с разбавлением она увеличивается, приближаясь к единице при бесконечном разбавлении. Более важной характеристикой электролита, не зависящей от его концентрации, является константа диссоциации  $K$ . Если, например, вещество  $\text{MB}$  распадается на ионы  $\text{M}^+$  и  $\text{B}^-$ , то независимо от

концентрации электролита

$$\frac{[M^+] \cdot [B^-]}{[MB]} = K. \quad (12.1)$$

Здесь квадратные скобки означают концентрацию ионов и недиссоциированных молекул электролита, а  $K$  называется константой диссоциации.

Для электролита, распадающегося на большое число ионов, например  $M_n B_m$ , константа диссоциации выражается соотношением

$$\frac{[M]^n \cdot [B]^m}{[M_n B_m]} = K. \quad (12.2)$$

Для электролитов, распадающихся на одинаковое число положительно и отрицательно заряженных ионов, т. е. катионов и анионов, легко установится соотношение между  $\alpha$  и  $K$ .

Действительно, в этом случае

$$[M^+] = [B^-] = \alpha C_0 \text{ и } [MB] = (1 - \alpha) C_0.$$

Подставляя эти значения в выражение для  $K$  (12.1), получаем после сокращения на  $C_0$ :

$$\frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} = K. \quad (12.3)$$

Эта формула носит название закона разбавления Оствальда.

Значения степени диссоциации для ряда 0,1 м растворов электролитов приведены в табл. 12.2.

Таким образом, соляная, азотная кислоты, а также едкие щелочи диссоциированы практически полностью. Столь же значительна степень диссоциации для большинства солей. Слишком мала степень диссоциации для угольной кислоты и аммиака; только 1,4% всего их количества, находящегося в 0,1 м растворе, диссоциировано, а 98,6% находится в виде недиссоциированных молекул. Немного сильнее диссоциирована (на 9%) плавиковая кислота, она также относится к числу слабых кислот, хотя и разъедает стекло.

Как уже было сказано, константа диссоциации электролитов не зависит от их концентрации; это позволяет для некоторых из них рассчитать степень диссоциации при различных концентрациях.

В табл. 12.3 приведены значения  $K$  для некоторых электролитов. Такие вещества, как фосфорная, угольная, серная и кремниевая кислоты, а также гидроксид кальция диссоциируют ступенчато. При этом константа первой ступени

Таблица 12.2

Степень диссоциации для ряда электролитов ( $C_0 = 0,1$  м)

| Электролит                               | Формула                         | $\alpha$ |
|--|---------------------------------|----------|
| Хлористый натрий                         | NaCl                            | 0,90     |
| Сернокислый кальций                      | CaSO <sub>4</sub>               | 0,40     |
| Хлористый магний                         | MgCl <sub>2</sub>               | 0,76     |
| Сернокислый натрий                       | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,80     |
| Хлористый кальций                        | CaCl <sub>2</sub>               | 0,75     |
| Кислоты азотная, соляная                 | HCl, HNO <sub>3</sub>           | 0,95     |
| Кислота серная <sup>1</sup>              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0,60     |
| Кислота плавиковая                       | HF                              | 0,08     |
| Кислота угольная <sup>1</sup>            | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 0,0017   |
| Кислота уксусная                         | CH <sub>3</sub> COOH            | 0,014    |
| Едкий натр                               | NaOH                            | 0,95     |
| Известь <sup>1</sup> (гидроксид кальция) | Ca(OH) <sub>2</sub>             | 0,78     |
| Аммиак                                   | NH <sub>4</sub> OH              | 0,014    |

<sup>1</sup> По первой ступени диссоциации.

Таблица 12.3

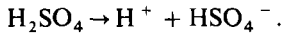
Константы диссоциации некоторых электролитов при 25 °С

| Электролит        | Ионы   | $K$                     |
|-------------------|--|-------------------------|
| Углекислота       | H <sup>+</sup> и HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 4,5 · 10 <sup>-7</sup>  |
|                   | H <sup>+</sup> и CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                 | 4,8 · 10 <sup>-11</sup> |
| Кремниевая (орто) | H <sup>+</sup> и H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,3 · 10 <sup>-11</sup> |
|                   | H <sup>+</sup> и H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 1,6 · 10 <sup>-12</sup> |
|                   | H <sup>+</sup> и HSiO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>               | 2 · 10 <sup>-14</sup>   |
| Серная            | H <sup>+</sup> и SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                 | 1,2 · 10 <sup>-2</sup>  |
|                   | H <sup>+</sup> и HS <sup>-</sup>                               | 1 · 10 <sup>-7</sup>    |
| Сероводородная    | H <sup>+</sup> и S <sup>2-</sup>                               | 1,3 · 10 <sup>-13</sup> |
|                   | H <sup>+</sup> и H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 7,6 · 10 <sup>-3</sup>  |
| Фосфорная         | H <sup>+</sup> и HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | 6,2 · 10 <sup>-8</sup>  |
|                   | H <sup>+</sup> и PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                 | 4,2 · 10 <sup>-13</sup> |
| Плавиковая        | H <sup>+</sup> и F <sup>-</sup>                                | 6,8 · 10 <sup>-4</sup>  |
| Аммиак            | NH <sup>+</sup> и OH <sup>-</sup>                              | 1,76 · 10 <sup>-5</sup> |
| Гидроксид кальция | CaOH <sup>+</sup> и OH <sup>-</sup>                            | 4,0 · 10 <sup>-2</sup>  |

## Ионный состав растворов серной кислоты

| Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г-моль/л | Концентрация ионов     |                      |                        | Общее содержание $\text{H}^+$ | $\text{H}^+$ , % |
|---|------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------------|------------------|
|   | $\text{SO}_4^{2-}$ , % | $\text{HSO}_4^-$ , % | $\text{H}^+$ , г-ион/л |                               |                  |
| 0,5   | 2,3                    | 97,7                 | 0,5115                 | 1,00                          | 51,15            |
| 0,05  | 17,0                   | 83,0                 | 0,0585                 | 0,100                         | 58,50            |
| 0,005   | 60,0                   | 40,0                 | 0,0080                 | 0,010                         | 80,00            |
| 0,0005  | 90,0                   | 10,0                 | 0,00095                | 0,001                         | 95,00            |

всегда значительно больше последующих. Так, серная кислота по первой ступени диссоциирована значительно



Диссоциация же иона  $\text{HSO}_4^-$  невелика, константа для этого иона составляет 0,012. Следовательно,

$$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 0,012.$$

По значению  $K$  для иона  $\text{HSO}_4^-$  можно рассчитать ионные составы для растворов серной кислоты различной концентрации. Обозначим эту концентрацию через  $C_0$ ; тогда в растворе будут присутствовать ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ . Последними вследствие их малости в растворах серной кислоты можно пренебречь. Очевидно, что  $C_0 = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ . Так как в растворе сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных, то  $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$ . По этим трем уравнениям с тремя неизвестными можно найти величину каждого. Не приводя элементарных действий, покажем результаты (табл. 12.4).

Как видно, доля ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  с уменьшением концентрации приближается к 100 %; доля ионов  $\text{HSO}_4^-$  уменьшается. Поскольку серная кислота содержит два водорода в молекуле, то общее содержание ионов  $\text{H}^+$  равно удвоенной молярной концентрации кислоты (см. табл. 12.4). Однако действительная концентрация ионов водорода далека от этих стехиометрических величин и лишь с разбавлением отмечается их сближение.

На рис. 12.2 показано графически изменение доли ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HSO}_4^-$  с разбавлением. По абсциссе отложены для удобства не сами концентрации, а их десятичные логарифмы, взятые с обратным знаком.

Итак, в растворе серной кислоты, даже содержащем 0,5 г-моль/л, т. е. всего примерно 5%-ном, ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  только 2,3% общей концентрации этого электролита. Лишь в сильно разбавленных растворах этой кислоты начинают пре-

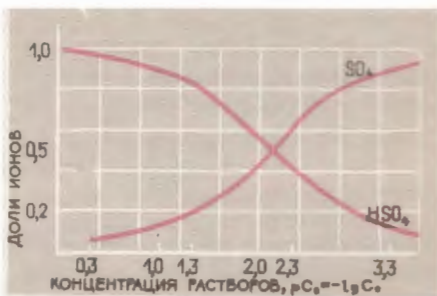
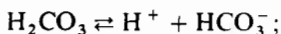


Рис. 12-2. Изменение ионного состава в растворах серной кислоты с ростом их разбавления.

обладать ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . Отсюда также следует, что в смеси серной кислоты с какой-нибудь другой, обладающей значительной степенью диссоциации, например с соляной или азотной, ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  будет еще меньше, так как ионы водорода от соляной или азотной кислоты будут сдвигать равновесие вправо  $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ . Расчет для угольной кислоты дает результаты, приведенные в табл. 12.5.

Так как угольная кислота слабо диссоциирована, то даже незначительные концентрации сильно диссоциирующих кислот, например соляной или азотной, должны полностью подавлять диссоциацию угольной кислоты.

Равновесия диссоциации:



должны при внесении ионов водорода от  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  сдвигаться влево, т. е. в сторону образования молекул

Таблица 12.5

**Ионный состав растворов угольной кислоты**

| $C_0$ , мг/л | рС  | рН   | Концентрация ионов и молекул, % |                  |                         |
|--------------|-----|------|---------------------------------|------------------|-------------------------|
|              |     |      | $\text{CO}_3^{2-}$              | $\text{HCO}_3^-$ | $\text{H}_2\text{CO}_3$ |
| 44           | 3,0 | 4,65 | $5 \cdot 10^{-5}$               | 2,06             | 97,94                   |
| 2,2          | 4,3 | 5,30 | $8 \cdot 10^{-5}$               | 8,32             | 91,68                   |
| 0,044        | 6,0 | 6,40 | $6 \cdot 10^{-3}$               | 53,00            | 47,00                   |

$\text{H}_2\text{CO}_3$ . Еще менее, чем угольная, диссоциирована кремниевая кислота. Определим концентрацию ионов водорода в насыщенном растворе этого соединения. По некоторым данным растворимость ортокремниевой кислоты в воде составляет примерно 86 мг/л в пересчете на  $\text{SiO}_2$ ; в грамм-молях это составляет  $1,43 \cdot 10^{-3}$  г-моль/л.

Для расчета будем принимать во внимание только первую ступень диссоциации этой кислоты, константа которой равна  $1,3 \cdot 10^{-11}$  (см. табл. 12.3). Тогда можно написать:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1,3 \cdot 10^{-11},$$

где А — сложный анион ортокремниевой кислоты после отдиссоциации одного иона водорода.

Концентрацию недиссоциированной кремниевой кислоты без существенной ошибки можно принять равной ее общей концентрации, т. е.  $[\text{HA}] = 1,43 \cdot 10^{-3}$ . Однако при решении этой задачи нельзя уже игнорировать воду, константа диссоциации которой близка к первой константе кремниевой кислоты. В растворе этого соединения необходимо учитывать и присутствие ионов  $\text{OH}^-$  от воды. Тогда по закону равенства зарядов (его также называют законом электронной нейтральности растворов) получим  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$ . Кроме того,  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Решая относительно  $[\text{H}^+]$  эту систему уравнений, получаем, что в растворе кремниевой кислоты, находящемся в равновесии с нерастворившимся веществом, концентрация ионов водорода должна соответствовать значению  $\text{pH} = 6,77$ , а степень диссоциации этой кислоты  $\alpha = 0,8 \cdot 10^{-4}$ , т. е. 0,008%.

Все эти расчеты выполнены для монорастворов, т. е. для систем вода — растворенное вещество. Но и природные воды и те, с которыми приходится иметь дело в теплоэнергетике, являются значительно более сложными системами. Сложность эта обусловлена многими причинами. Наиболее существенные — это взаимное влияние многих растворенных веществ друг на друга, затем различие температурных условий и быстрое изменение физических параметров.

Учет действия всех этих факторов весьма затруднителен и в общем виде пока еще невозможен. При рассмотрении методов определения конкретных веществ или показателей будет показано влияние и роль некоторых из этих факторов на результаты анализа.

## 12.3. ОБЪЕМ ОПЕРАТИВНОГО ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОДЫ И ПАРА

Сменному персоналу химической лаборатории ТЭС согласно утвержденной Минэнерго «Инструкции по объему эксплуатационного химического контроля пароводяного хозяйства на тепловых электростанциях» предписывается выполнять определения: щелочности, жесткости, содержания кремнекислоты, фосфатов и железа. На некоторых станциях этому персоналу приходится также определять рН, содержание аммиака и гидразина.

Сменный персонал должен не только контролировать состояние пароводяного хозяйства станции, но и осуществлять корректировку режима фосфатирования котлов, аминирования и гидразинирования питательной воды, указывать на необходимость изменения размера продувки, иногда участвовать в проведении промывок оборудования, вести режим водоочистительных установок. Столь многообразные и чрезвычайно важные обязанности сменного персонала заставляют решительно ограждать его от излишней или чрезмерной перегрузки чисто аналитической работой. Очевидно, что перегрузка сменного персонала влечет понижение качества анализов, которые при этом выполняются наспех без соблюдения часто даже основных правил аналитической работы. Для устранения подобных явлений должна быть строго нормирована аналитическая загрузка сменного персонала. При определении этой загрузки или, что то же самое, при определении числа одновременно находящихся на смене химиков рекомендуется придерживаться норм расхода времени на качественное выполнение различных определений, указанных в табл. 12.6.

Разумеется, при определении допустимого (по соображениям загрузки) объема химического контроля необходимо брать только ту часть рабочего времени аппаратчика-лаборанта, которая свободна от выполнения им ряда технологических операций, к которым относятся проведение регенераций и промывки фильтров, приготовление рабочих растворов реагентов, продувки осветлителей и т. п.

Значительное упрощение работы дежурного химика с одновременным повышением надежности эксплуатации всего теплосилового оборудования электростанции может быть достигнуто применением автоматики для контроля водно-химических режимов и для выполнения некоторых опе-



раций по поддержанию заданных концентраций реагентов. Автоматизация дозирования аммиака, гидразина, фосфатов, трилона и других коррекционных реагентов позволяет значительно сократить аналитический контроль аммиачно-гидразинного и фосфатно-щелочного режимов. Так, после введения несложной автоматизации подачи фосфатов в котлы

Таблица 12.6

**Нормативы времени на аналитические определения  
(без приноса проб)**

| Определение   | Расход прямого аналитического времени, мин |
|---|--|
| Щелочность титрованием  | 2,0  |
| Жесткость титрованием   | 2,0  |
| Жесткость визуальным колориметрированием<br>(одно определение)    | 1,5  |
| То же (серия определений)   | 1,0  |
| Величина рН лабораторным рН-метром с отбором<br>пробы             | 7,0  |
| Хлориды титрованием   | 2,0  |
| Хлориды нефелометрически (одно определение)                       | 1,5  |
| То же (серия определений)   | 1,0  |
| Натрий пламяфотометрически (прибор включен)<br>(одно определение) | 3,0  |
| То же (серия определений)   | 1,0  |
| Кислород колориметрически (без пути к точке<br>отбора)            | 5,0  |
| Аммиак колориметрически на приборе                                | 1,5  |
| То же визуально   | 1,5  |
| Гидразин колориметрически (одно определение)                      | 3,0  |
| То же (серия определений)   | 1,5  |
| Железо колориметрически (без времени на вы-<br>паривание)         | 1,5  |
| Железо «по пятну»   | 2,0  |
| Медь колориметрически (без времени на выпаривание)                | 1,5  |
| Фильтрование пробы  | 10,0                                       |
| Проводимость лабораторным прибором                                | 2,0  |
| Кремнекислота колориметрически на приборе<br>(одно определение)   | 12,5                                       |
| То же (серия определений)   | 2,0  |
| Общая кремнекислота   | 10,0                                       |

**Примечание.** Серией считается партия проб числом до 7-8; при большем числе следует считать две, три и т.д. партий. Расход времени при серийном определении дан на одну пробу, следовательно, например, при пяти пробах этот расход надо умножить на пять и т.д. Принос проб, их охлаждение, равно как и принос реактивов к месту анализа (кислород), не учтены.

содержание  $\text{PO}_4^{3-}$  в котловых водах можно было определять не раз в смену, а 2–3 раза в неделю. Этот трудоемкий анализ был передан в центральную лабораторию, и оперативный сменный персонал был значительно разгружен.

Автоматизация дозировки аммиака и гидразина с применением автоматических рН-метров позволила полностью снять с обязанностей сменных химиков частые определения концентрации  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  и рН. Установка автоматических кислородомеров позволила отказаться от ежесменного определения концентрации растворенного кислорода, которое, как будет показано далее, не только трудоемко, но и практически лишено информативности.

Едва ли целесообразно частое определение содержания в питательной воде железа и меди. Ведь результаты таких определений не имеют непосредственного оперативного значения. Сравним контроль за содержанием железа и меди с контролем, например, за жесткостью умягченной воды или кремнесодержанием глубокообессоленной воды. Различие между этими определениями в том, что появление жесткости умягченной воды или повышение кремнесодержания в обессоленной являются указаниями к определенным эксплуатационным мероприятиям – регенерации фильтров в данном случае. Точно так же снижение концентрации аммиака, гидразина, фосфатов может быть исправлено соответствующими мерами – увеличением их дозировки, изменением размера продувки и т. д.

Но какими эксплуатационными мерами, находящимися в распоряжении персонала станции, можно воздействовать на содержание железа или меди в питательной воде? Таких мер непосредственного воздействия нет, и, следовательно, эти определения не носят оперативного значения; они нужны лишь для общей характеристики водно-химического режима данной электростанции. Естественно, что частое выполнение таких анализов бессмысленно. Их результаты могут быть использованы для коренных изменений схемы водоприготовления, замены латунных трубок ПНД на стальные нержавеющие или установки магнитных фильтров для освобождения питательной воды от окислов железа и т. д. Однако все такие мероприятия не могут входить в сферу возможностей дежурного эксплуатационного персонала; они требуют значительных капиталовложений и возможны лишь во время крупных и длительных ремонтов оборудования.

## 12.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

**Общие положения.** Жесткостью воды называют сумму концентраций в ней соединений кальция и магния. Эту величину выражают в миллиграмм-эквивалентах или микрограмм-эквивалентах в литре (а не в килограмме) воды.

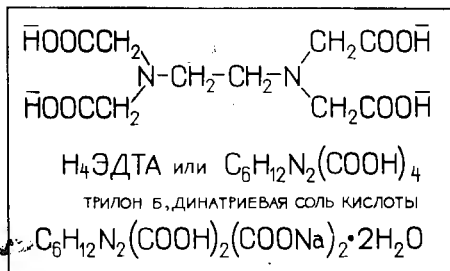


Рис. 12-3. Этилендиаминотетрауксусная кислота.

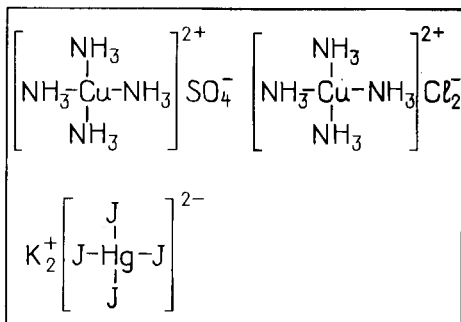
Первые единицы применяют для выражения жесткости природных вод, а также охлаждающих конденсаторы, осветленных и известкованных вод. В микрограмм-эквивалентах в литре выражают жесткость конденсатов, глубокообессоленной и питательной воды. Соотношение между этими единицами такое: 1 мг-экв/л = 1000 мкг-экв/л, или 1 мкг-экв/л = 0,001 мг-экв/л.

Термин «жесткость» в применении к воде может показаться странным. Он возник при наблюдении свойств тканей, промываемых водой. Воды, содержащие высокую концентрацию кальциевых и магниевых соединений, делали промываемую ткань не эластичной, не мягкой, а жесткой. Различные соли кальция и магния, осаждаясь на волокнах ткани, придавали ей такие свойства.

Определяют жесткость титрованием порции воды, причем в качестве титранта применяют 0,1 н., 0,01 н. или даже 0,002 н. растворы трилона Б. Пользуются также раствором олеата калия в тех случаях, когда по тем или иным причинам применение трилона нежелательно или неэффективно. Трилоном Б называется двухзамещенная натриевая соль органической этилендиаминотетрауксусной кислоты, формула которой приведена на рис. 12.3. Трилон Б — это фирменное название вещества; его называют также хелатон, версен, комплексон Ш. Со многими катионами трилон Б образует прочные соединения, которые называются комплексными или координационными.

Здесь необходимо сделать пояснение. Способность различных элементов образовывать химические соединения характеризуется валентностью вступающих в реакцию компонентов. Так, сера с кислородом дает соединения  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , в которых кислород двухвалентен, а сера в первом четырех, а во втором шестивалентна. Хлориды ряда металлов прямо

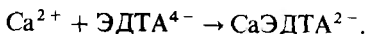
Рис. 12-4. Строение некоторых комплексов.



указывают на их валентность; в  $\text{MgCl}_2$  магний двухвалентен; в  $\text{AlCl}_3$  или в  $\text{FeCl}_3$  алюминий и железо трехвалентны; в  $\text{SnCl}_4$  олово четырехвалентно и т. д. Однако многие соединения образуются несколько иначе. Например, подействовав аммиаком на раствор сернокислой или хлористой меди, получают соединения, которые построены не по законам валентности, а иначе (рис. 12.4). Ионы меди окружены четырьмя молекулами аммиака, причем образовались новые ионы, содержащие комплекс  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Вместо аммиака в комплекс могут входить и другие молекулы, например молекулы гидразина, гидроксиламина, мочевины, этилендиамина и т. д., а также и различные ионы. Если в раствор азотнокислой ртути прилить йодистого калия, то сначала образуется красно-оранжевый осадок  $\text{HgJ}_2$ . Однако при дальнейшем прибавлении йодистого калия этот осадок растворяется и в растворе возникают комплексные ионы  $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ .

Число координированных около центрального атома групп, т. е. молекул или ионов, может быть различным, однако это число редко превышает шесть. Прочность этих комплексов также весьма различна; для образованных этилендиаминотетрауксусной кислотой (ЭДТА) с различными катионами эта прочность приведена в табл. 12.7. Для примера рассмотрим комплекс, образуемый трилоном Б, а точнее,

ЭДТА с ионами кальция. Реакцию можно записать так:



Математическое выражение этого равновесия имеет следующий вид:

$$\frac{[\text{ЭДТА}^{4-}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaЭДТА}^{2-}]} = 2,7 \cdot 10^{-11} = K.$$

Если начальная концентрация ионов кальция  $C$ , г-ион/л, а прибавлено трилона Б всего с избытком в 1 % против стехиометрического количества, то, обозначив искомую концентрацию свободных ионов кальция через  $X$ , можно принять:

$$[\text{CaЭДТА}^{2-}] = C;$$

$$[\text{ЭДТА}^{4-}] = X + 0,01 C,$$

откуда

$$X = 0,5(-0,01C + \sqrt{10^{-4}C^2 + 4KC}).$$

Получаем, что  $X$  при любых  $C$  примерно равен  $5,4 \cdot 10^{-3}$  мкг-экв/л. При столь малой концентрации ни один из обычных реактивов на ион кальция не покажет его присутствия в растворе. Даже 0,1% избытка трилона Б не позволит обнаружить присутствия свободных ионов кальция. Лишь при строго стехиометрическом соотношении между кальцием и ЭДТА концентрация свободных ионов кальция будет зависеть от  $C$ . В этом случае  $X^2 = K(C - X)$  и при  $C$  (в микрограмм-эквивалентах в литре) имеет следующие значения:

|                 |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $C$ , мкг-экв/л | 10    | 20    | 50    | 100   | 200   | 500   | 1000  | 2000  |
| $X$ , мкг-экв/л | 0,023 | 0,033 | 0,052 | 0,074 | 0,104 | 0,164 | 0,232 | 0,328 |

Следовательно, только при общей концентрации трилоната кальция, превышающей 1 мг-экв/л, представляется возможным обнаружить особо чувствительными реактивами присутствие свободных ионов кальция в растворе. Столь же и даже более прочные комплексы образует трилон Б с катионами других металлов.

В табл. 12.7 приведены значения  $K$  для некоторых катионов, обычно присутствующих в водах теплосилового хозяйства. Для удобства сравнения приведены также и десятичные логарифмы констант, взятые с обратным знаком. Таким образом, самые прочные комплексы из числа перечисленных образуют трехвалентные кобальт, железо и хром.

Значение  $-\lg K$ , т. е. рК, для трилонатных комплексов некоторых катионов

| Катион           | рК                          |                            | К с ионом ЭДТА <sup>4-</sup> | Катион           | рК                          |                            | К с ионом ЭДТА <sup>4-</sup> |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|
|                  | с ионом НЭДТА <sup>3-</sup> | с ионом ЭДТА <sup>4-</sup> |                              |                  | с ионом НЭДТА <sup>3-</sup> | с ионом ЭДТА <sup>4-</sup> |                              |
| Al <sup>3+</sup> | 8,40                        | 16,13                      | $7,4 \cdot 10^{-17}$         | Fe <sup>3+</sup> | 16,20                       | 25,10                      | $8 \cdot 10^{-26}$           |
| Ca <sup>2+</sup> | 3,51                        | 10,57                      | $2,7 \cdot 10^{-11}$         | Mg <sup>2+</sup> | 2,28                        | 8,69                       | $2,06 \cdot 10^{-9}$         |
| Co <sup>2+</sup> | 9,15                        | 16,21                      | $6,2 \cdot 10^{-17}$         | Mn <sup>2+</sup> | 6,90                        | 14,04                      | $9,1 \cdot 10^{-15}$         |
| Co <sup>3+</sup> | —                           | 36                         | $10^{-36}$                   | Ni <sup>2+</sup> | 11,56                       | 18,62                      | $8,9 \cdot 10^{-19}$         |
| Cr <sup>3+</sup> | —                           | 24                         | $10^{-24}$                   | Pb <sup>2+</sup> | 10,61                       | 18,04                      | $9,1 \cdot 10^{-19}$         |
| Cu <sup>2+</sup> | 11,54                       | 18,80                      | $1,6 \cdot 10^{-19}$         | Zn <sup>2+</sup> | —                           | 16,50                      | $3,1 \cdot 10^{-17}$         |
| Fe <sup>2+</sup> | 6,86                        | 14,33                      | $4,7 \cdot 10^{-15}$         |                  |                             |                            |                              |

Затем следуют никель, свинец, медь, цинк, алюминий и двухвалентный кобальт. Несколько уступают им по прочности комплексы двухвалентного железа и марганца, а потом кальция. Наиболее слабый комплекс дает магний, но и в этом случае достаточно избытка трилона Б всего в 0,1%, чтобы концентрация свободных ионов магния была снижена до 4,1 мкг-экв/л. При избытке в 1% концентрация магния составит только 0,4 мкг-экв/л.

Для определения момента окончания титрования служат вещества, образующие окрашенные соединения с ионами кальция и магния или с одним из этих катионов. Такими индикаторами являются кислотный хром синий К, дающий переход от розовой к серо-голубой окраске; магнезон; эриохром черный Т, называемый также хром черным специальным ЕТ00, изменяющие окраску от винно-красной к синей; мурексид и др. Индикаторы обладают различной чувствительностью, т. е. их окрашенные соединения с ионами кальция и магния возникают при различных, но определенных для данного индикатора и для выбранных условий концентрациях этих ионов (табл. 12.8). Например, эриохром черный Т образует окрашенное соединение с кальцием при концентрациях этого иона около 7 мкг-экв/л; по отношению к ионам магния этот индикатор более чувствителен, и окраска возникает уже при 4–5 мкг-экв/л.

В табл. 12.8 приведены концентрации ионов, при которых окраска изменяется достаточно четко и при титровании хорошо отмечается. В то же время, если взять ряд растворов с различной концентрацией магния, например 0; 0,2; 0,5; 0,7;

**Чувствительность индикатора при определении жесткости трилоном Б**

| Индикатор                  | Четкая окраска отмечается при концентрациях, мкг-экв/л |                  | рН   |
|----------------------------|--|------------------|------|
|                            | Ca <sup>2+</sup>                                       | Mg <sup>2+</sup> |      |
| Эриохром черный Т          | 7  | 4—5              | 8—10 |
| Кислотный хром синий К     | 2  | 1                | 8—10 |
| Кислотный хром темно-синий | 2  | 1                | 9—10 |
| Кислотный однохром синий   | 4  | 1                | 9—10 |
| Мурексид                   | 1  | —                | 10   |

1,0; 1,5 мкг-экв/л, то при добавлении к таким растворам индикатора хром темно-синего или хром синего К можно различить разницу в оттенках получающихся окрасок. Таким способом можно определять и малые величины жесткости. Для повышения чувствительности следует только предварительно превратить кальциевую жесткость в магниевую. Это можно выполнить, добавляя в анализируемую жидкость раствор трилоната магния. Поскольку комплекс с кальцием имеет большую прочность (см. табл. 12.7), то будет протекать реакция  $Ca^{2+} + MgЭДТА^{2-} \rightarrow Mg^{2+} + CaЭДТА^{2-}$  и ионы кальция будут заменены в анализируемой воде ионами магния в эквивалентном отношении.

Таким образом, для определения жесткости могут быть использованы:

1) визуально-колориметрический метод, пригодный для анализа вод с очень малой жесткостью, порядка десятых долей микрограмм-эквивалента в литре;

2) объемный метод титрования порции воды 0,1 н., 0,01 н. или более разбавленным раствором трилона Б. При этом приходится считаться с влиянием на результаты возможных примесей воды, таких как железо, марганец, медь, цинк, которые также взаимодействуют с трилоном Б. Для устранения этого влияния применяют различные способы;

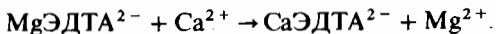
3) объемный олеатный метод, применяемый относительно редко и обычно в тех случаях, когда по тем или иным причинам отказывает трилонатный способ.

Здесь следует упомянуть о способе определения жесткости, в том числе и достаточно малой, путем пламяфотометрического определения кальция. Так как в подавляющем

большинстве вод в составе жесткости преобладает именно кальций, причем обычно известно (или легко определимо) соотношение между общей и кальциевой жесткостью, то, определяя эту последнюю, легко вычислить и общую. Пламяфотометрическое определение малых концентраций кальция стало возможным благодаря усовершенствованию пламяфотометра, выполненному Киевским заводом аналитического приборостроения под руководством В. А. Коровина. На приборе ПАЖ-1 можно определять с технической допустимой погрешностью кальций, даже при его концентрации всего в 0,2–0,5 мкг-экв/л. Продолжительность одного определения около 1 мин.

**Визуальный колориметрический метод.** Для выполнения анализа этим методом необходимо подобрать 10–15 одинаковых колб емкостью по 200–250 мл. Колбы должны быть светлого стекла, одинаково бесцветного. Удобны также цилиндрические сосуды (рис. 12.5).

Так как ионы кальция и магния образуют с трилоном Б комплексные соединения различной прочности, то при введении  $MgЭДТА^{2-}$  в раствор, содержащий ионы кальция, происходит реакция обмена



Интенсивность окраски магниевого соединения с индикатором кислотным хром темно-синим выше, чем кальциевого. Таким образом, если применять колориметрический метод определения жесткости, то большей чувствительности можно добиться, если вся жесткость представлена магнием.

Визуально-колориметрический способ определения жесткости состоит в следующем: к порции анализируемой воды добавляют определенное количество трилоната магния, бу-

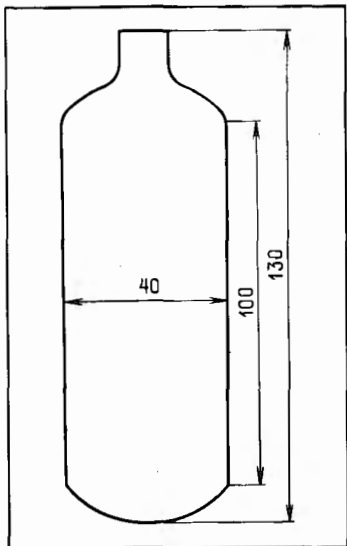


Рис. 12-5. Сосуд для визуального колориметрирования.



ферную смесь и индикатор. Полученную окраску сравнивают со шкалой окрашенных эталонов.

Для выполнения определения необходимы следующие реактивы:

1) раствор трилона Б точно 0,001 н. концентрации; его готовят разбавлением в 100 раз точно 0,1 н. раствора;

2) раствор сернокислого магния точно 0,001 н. концентрации; его готовят разбавлением в 100 раз точно 0,1 н. раствора, приготовленного из фиксаля;

3) раствор трилоната магния: смешивают 525 мл 0,001 н. раствора трилона Б и 500 мл 0,001 н. раствора  $MgSO_4$  и хорошо перемешивают. Избыток трилона в 5% необходим для связывания свободных ионов  $Mg^{2+}$ , образующихся вследствие незначительной диссоциации  $MgЭДТА^{2-}$ ;

4) аммиачная буферная смесь 2%-ная по  $NH_4Cl$  и 2%-ная по  $NH_3$ ;

5) раствор индикатора кислотного хром темно-синего; 0,2 г индикатора растворяют в 1 л дважды обессоленной воды. Следует иметь в виду, что выпускаемый промышленностью реактив очень часто загрязнен соединениями  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Количество этих загрязнений не препятствует использованию индикатора для объемного анализа, когда определяют значительные величины жесткости, но для визуальноколориметрического метода такой индикатор непременно должен быть освобожден от этих примесей. С этой целью раствор индикатора пропускают через фильтр с катионитом в Na-форме (через Na-катионит). Первые 100 мл фильтра отбрасывают, а последующие собирают для использования;

6) водный раствор 0,1%-ной концентрации диэтилдитиокарбамата натрия, который необходим в тех случаях, когда анализируемая вода содержит более 15 мкг/л меди.

Для выполнения определения в круглую плоскодонную колбу светлого стекла отбирают 100 мл анализируемой воды, вводят в нее пять капель раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 2 мл аммиачной буферной смеси и 2 мл трилоната магния и хорошо перемешивают. Затем через 3 мин вводят 1 мл индикатора, хорошо перемешивают и сравнивают окраску раствора со шкалой окрашенных эталонов.

Определение жесткости воды этим способом может быть выполнено, если содержание в анализируемой воде  $Fe^{3+}$  не превышает 100 мкг/л,  $Fe^{2+}$  50 мкг/л,  $Cu^{2+}$  15 мкг/л,  $Zn^{2+}$  10 мкг/л. Для устранения влияния окраски карбаматов железа и меди применяют сравнение с эталонными растворами

в компараторе. Если в пробе воды содержатся большие количества железа, меди и цинка, то пробу необходимо обработать тем или иным способом для удаления мешающих элементов (например, путем экстрагирования диэтилдитиокарбаматов железа, меди и цинка хлороформом или четыреххлористым углеродом).

Шкалу окрашенных эталонов готовят из водных растворов красителей — активного ярко-голубого и кислотного ярко-красного или других подходящих красителей.

**Объемное определение жесткости титрованием раствором трилона Б.** Отобрав определенный объем анализируемой воды (обычно 100 мл) в коническую колбу, вводят в нее 5 мл аммиачной буферной смеси, несколько капель индикатора и титруют окрашенную в розовый или фиолетово-розовый цвет жидкость раствором трилона Б. Титрование ведут медленно, по каплям, так как образование трилонатных комплексов происходит не мгновенно. Прибавление титранта, т. е. раствора трилона Б, ведут до наиболее четкого изменения цвета. Здесь необходима, как говорят, «ститровка» всего коллектива данной лаборатории. Дело в том, что резкое от одной капли изменение окраски титруемой жидкости происходит только при работе с 0,1 н. и 0,01 н. растворами трилона Б. Применение более разбавленных растворов создает не резкое, а постепенное изменение окраски; на это требуется, например, от трех до пяти капель 0,002 н. раствора трилона Б. Вследствие этого необходимо выработать по возможности единое мнение о той окраске, при которой следует считать титрование законченным. Для этого может быть рекомендован следующий прием: в ряд конических колб вливают по 100 мл дистиллированной обессоленной воды, добавляют в каждую колбу по 2 мл раствора сернокислого магния концентрацией 1 мкг-экв/л и по 5 мл аммиачной буферной смеси. Затем в первую колбу вводят 0,95 мл 0,002 н. раствора трилона Б, т. е. с явным недостатком, а в каждую следующую на одну каплю больше, чем в предыдущую, например: 0,95; 0,98; 1,01; 1,04; 1,07; 1,10 мл (если объем капли 0,03 мл). Жидкость в последней колбе будет явно перетитрована, так как 1 мл 0,002 н. раствора трилона Б содержит 2 мкг-экв вещества, т. е. такое же количество, что и 2 мл магниального раствора. Составив все колбы в ряд, решают, где возникает наиболее четко визуальная определяемая разница окрасок. До этого изменения цвета в дальнейшем и ведут титрования. Следует лишь иметь

в виду, что переход окраски отмечается несколько различно в зависимости от освещения. Наиболее четко этот переход заметен при естественном дневном освещении, менее отчетливо при обычном электрическом и хуже всего при лампах дневного света. Из индикаторов четче всего переход окраски при работе с эриохром черным E T00, но этот индикатор, к сожалению, и наименее чувствителен.

Так как в анализируемой воде могут присутствовать, кроме кальция и магния, также железо, цинк, медь и марганец, то принимают меры против их влияния на результаты титрования. Влияние меди и цинка устраняют добавлением к воде нескольких капель 10%-ного раствора сульфида натрия. Образующиеся сернистые медь и цинк столь малорастворимы, что уже не образуют трилонатов. Влияние железа может быть предотвращено окислением его до трехвалентного, которое выпадает в щелочной среде в осадок, также очень малорастворимый. Иногда предпочитают комплексовать железо лимонной или винной кислотами, добавляемыми с большим избытком.

Марганец в щелочной среде окисляется до марганцовистой кислоты. Жидкость при этом приобретает серый цвет, мешающий титрованию. Введением гидроксиламина или гидразина сохраняют марганец в двухвалентном состоянии. При этом он оттитровывается вместе с кальцием и магнием, несколько завышая, следовательно, величину жесткости. В водах электростанций марганца обычно так мало, что этим завышением пренебрегают.

Следует заметить, что иногда в водах (чаще всего в котловых) оказываются вещества<sup>1</sup>, которые образуют с индикаторами прочные окрашенные в красный цвет соединения. Они лишь очень медленно, иногда в течение часа, разлагаются трилоном Б, причем для этого необходим обычно значительный его избыток. При титровании вод, содержащих такие вещества, розовая окраска или оттенок не устраняется даже после добавления значительных избытков трилона Б. Проба остается как бы неоттитрованной, однако по истечении некоторого времени, иногда 10–20 мин, иногда 1 ч, розовый оттенок исчезает и жидкость приобретает явно и сильно «перетитрованный» вид. Специальные опыты показывают, что такие прочные соединения с индикаторами, медленно разрушающиеся лишь избытками трилона Б,

<sup>1</sup> Это или следы металлов пятого и шестого периодов IV–VI групп или какие-то органические основания.

образуют катионы металлов, расположенных в правой нижней части таблицы Д. И. Менделеева, а также некоторые органические амины. Устранить мешающее влияние этих агентов иногда удается выпариванием порции воды досуха, прокаливанием сухого остатка при  $700-800^{\circ}\text{C}$  и последующим растворением кальциевых и магниевых соединений слабой соляной кислотой. Проще применить для определения жесткости таких вод олеатный метод.

**Олеатный метод определения жесткости.** Этот метод основан на малой растворимости в воде олеатов кальция и магния, т. е. олеиновокислых солей этих металлов. Растворимость олеата магния выше, чем кальция, и это сказывается на результатах определения, если доля магниевой жесткости в общей жесткости велика, как это наблюдается, например, для морских вод, конденсатов от аппаратов, охлаждаемых морской водой, и т. п. Для обычных вод электростанций доля кальция в общей жесткости, как правило, преобладает, поэтому результаты олеатного определения близки к истинной величине жесткости. Добавление раствора олеата калия к порции анализируемой воды вызывает осаждение содержащихся в ней ионов кальция и магния. Затем избыток олеата калия при взбалтывании создает устойчивую пену, что служит признаком окончания титрования, т. е. своеобразным индикатором.

Минимальное количество раствора олеата калия, которое вызывает образование при взбалтывании пробы воды устойчивой пены, зависит, естественно, от концентрации в анализируемой воде кальция и магния. Однако зависимость эта не линейна (рис. 12.6). Несмотря на это, олеатный метод при строгом выполнении определенных условий дает хорошо воспроизводимые и достаточно точные результаты.

Титрование удобно выполнять в сосудах, представленных на рис. 12.5. Для проведения анализа требуются аммиачная буферная смесь (в литре дистиллированной воды растворено 21 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 21 г  $\text{NH}_3$ ) и олеатный раствор. Его готовят, растворяя в 300 мл этилового спирта 10 г чистой

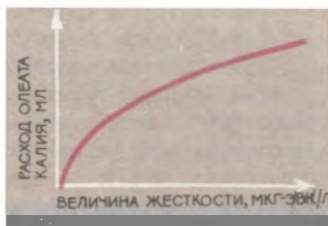


Рис. 12-6. Зависимость расхода олеата калия от концентрации иона  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе.

олеиновой кислоты и нейтрализуя ее при нагревании спиртовым раствором едкого кали. Полноту нейтрализации отмечают по появлению устойчивой розовой окраски фенолфталеина, который перед добавлением едкого кали вводят в раствор олеиновой кислоты. Раствор должен быть защищен от угольной кислоты; пользуются им после суточного его отстаивания, причем, если образовался осадок, жидкость от него освобождают фильтрованием.

Определение выполняют следующим образом: 100 мл анализируемой воды помещают в сосуд для титрования, добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси и титруют олеатным раствором из микробюретки, если расход титранта незначителен. Если вода обладает щелочностью или кислотностью, превышающей 10 мг-экв/л, то предварительно порцию, отобранную для определения жесткости, нейтрализуют 0,1 н. раствором кислоты или щелочи, вводя их необходимое количество согласно отдельно протитрованной пробе.

Титрование олеатным раствором выполняют, вводя 2—3 капли его, после чего сосуд закрывают пробкой и сильно встряхивают 2—3 раза. Так поступают до тех пор, пока на поверхности жидкости не начнет возникать пена, исчезающая не сразу после прекращения взбалтывания. Как только достигнуто такое состояние, порядок титрования меняют, взбалтывая жидкость после добавления очередных 2—3 капель олеатного раствора не 2—3 раза, а 18—20 раз и притом с такой интенсивностью, чтобы на это затрачивалось 6—8 с. Если после такого взбалтывания при поворачивании сосуда в наклонном положении пена на его стенках будет образовывать уже не отдельные островки, а сплошной покров, лишь местами имеющий «окна», то титрование считают законченным. Решающим указанием на завершение титрования является стабильность сплошного слоя пены на поверхности жидкости при вертикально поставленном сосуде. Пена должна сохраняться в течение 3 мин после окончания взбалтывания. В противном случае добавляют еще 2 капли олеатного раствора, взбалтывают 18—20 раз, а затем отмечают состояние пены.

Значение жесткости находят по специально построенному графику. Для этого титруют, как это описано, ряд проб, имеющих определенную жесткость и по результатам титрования строят график, откладывая на оси абсцисс жесткость оттитрованной пробы, а по оси ординат — расход олеатного раствора (см. рис. 12.6).

## 12.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ ВОДЫ

Щелочностью воды называют расход кислоты на доведение значения рН анализируемой воды до точки перехода выбранного индикатора. Вследствие этого различают щелочность по фенолфталеину, или фенолфталеиновую щелочность, щелочность по метилоранжу, часто называемую также общей щелочностью, и др.

Щелочность выражают числом миллиграмм- или микрограмм-эквивалентов кислоты, расходуемых на 1 л воды. Для определения щелочности применяют титрование порции воды (обычно 100 мл) раствором кислоты 0,1 н. или 0,01 н. концентрации. При титровании должны соблюдаться определенные условия в отношении количества вводимого индикатора, а при пользовании метилоранжем также и в отношении температуры титруемого раствора.

Для определения щелочности в коническую колбу отбирают 100 мл или меньшее количество анализируемой воды, вводят несколько капель спиртового 1 %-ного раствора фенолфталеина и, если жидкость при этом окрасится в розовый цвет, к ней из бюретки приливают по каплям до обесцвечивания 0,1 н. или 0,01 н. раствор кислоты, т. е. титруют жидкость кислотой. При этом жидкость все время взбалтывают. Израсходованное количество кислоты определяет так называемую фенолфталеиновую щелочность воды, мг-экв/л (мкг-экв/л)

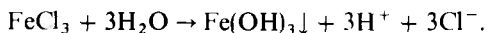
$$Ш_{\text{фф}} = \frac{a_{\text{фф}} K N \cdot 1000}{W},$$

где  $a_{\text{фф}}$  — расход кислоты, мл;  $N$  — номинальная нормальность кислоты, т. е. 0,1 или 0,01;  $K$  — поправочный коэффициент к номинальной нормальности для данного раствора кислоты (обычно готовят раствор так, чтобы  $K = 1,0$ );  $W$  — объем воды, взятой для определения, мл.

Если  $N = 0,1$ ;  $K = 1,0$  и  $W = 100$ , то  $Ш_{\text{фф}} = a_{\text{фф}}$ , т. е. при этих условиях расход 0,1 н. кислоты в миллилитрах на 100 мл воды численно равен щелочности в миллиграмм-эквивалентах в литре.

После определения  $Ш_{\text{фф}}$  к обесцветившейся жидкости добавляют 3—4 капли 0,1%-ного водного раствора метилоранжа или смешанного индикатора и титруют жидкость тем же раствором кислоты до изменения окраски: в случае метилоранжа из лимонно-желтой в апельсиновую; в случае

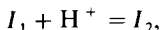
смешанного индикатора из зеленой в фиолетовую. Общий расход кислоты с начала титрования дает так называемую общую щелочность, вычисляемую по выше приведенной формуле. Чтобы разобраться во всех совершающихся при этом процессах, необходимо рассмотреть состояние некоторых веществ в водных растворах. Как известно, молекулы воды в некоторой незначительной степени распадаются — диссоциируют на ионы:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Количество водородных ( $\text{H}^+$ ) и гидроксильных ( $\text{OH}^-$ ) ионов при диссоциации молекул воды, очевидно, одинаково. Их концентрация зависит от степени диссоциации, меняющейся с температурой. При  $25^\circ\text{C}$  эти концентрации равны  $10^{-7}$  г-ион/л; при  $80^\circ\text{C}$  они примерно в 5 раз больше, а при  $200^\circ\text{C}$  — в 20 раз больше. При растворении в воде веществ, которые не содержат ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и не изменяют их содержания в растворе, сохраняется равенство  $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$ . Такие растворы называются нейтральными; для них концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , выраженные в г-ион/л, равны. Однако многие вещества, растворяясь в воде, нарушают это равенство. Некоторые — за счет того, что они в своем составе имеют атомы водорода или молекулы гидроксила, способные к диссоциации. При этом равенство нарушается или в пользу ионов водорода, или в пользу гидроксила. Возникает кислая или щелочная реакция раствора, т. е. он становится кислым или щелочным. Такими веществами являются все кислоты и основания, например  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и т. д. Другие вещества, не обладая в явном виде гидроксильными или водородными ионами, при взаимодействии с молекулами воды претерпевают так называемый гидролиз, в результате чего образуются ионы водорода (кислотный гидролиз) или гидроксила (щелочной гидролиз). Например, хлорное железо  $\text{FeCl}_3$  в водном растворе диссоциирует на ионы хлора  $\text{Cl}^-$  и железа  $\text{Fe}^{3+}$ . Но последние, даже при той незначительной концентрации гидроксильных ионов, которая обусловлена диссоциацией молекул воды, образуют крайне малорастворимое соединение  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , выпадающее в осадок. Этим процессом ионы  $\text{OH}^-$  уводятся из раствора, и в нем накапливаются водородные ионы. Их избыток обуславливает кислотную реакцию раствора



Аналогичный процесс, но с обратным результатом совершается при растворении соды в воде. Образующиеся ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  соединяются с ионами водорода в малодиссоциированные ионы  $\text{HCO}_3^-$  или даже в молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; при этом в растворе накапливается избыток ионов гидроксила, возникает щелочность раствора.

Нарушение равенства концентраций для ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  может быть отмечено различными способами; одним из наиболее распространенных, хотя и не всегда достаточно чувствительным, является индикаторный. Он основан на том, что имеются вещества, меняющие свою окраску в зависимости от соотношений между водородными и гидроксильными ионами в растворе. Так, метиловый оранжевый (метилоранж), называемый также гелиантином, в кислой среде имеет красный цвет, а в щелочной — желтый. Фенолфталеин в щелочной среде сообщает раствору красный цвет. В кислой же среде это вещество бесцветно. В нашей практике, кроме этих двух веществ, применяются для установления соотношения между ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и другие индикаторы — метиловый красный (метилрот) и смесь его с метиленовым голубым, затем бромтимоловый синий, феноловый красный, тимолфталеин и др. Индикаторы изменяют свой цвет, т. е. дают возможность отметить (иногда лишь достаточно существенное) нарушение равенства нейтральности. Например, метилоранж становится отчетливо красным лишь при концентрации ионов водорода, превышающей 0,001 г-ион/л. Сравнивая эту величину с концентрацией ионов водорода при нейтральной реакции, т. е. с  $10^{-7}$  г-ион/л, можно видеть, что вся в сущности кислотная область — от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  г-ион/л, охватывающая четыре порядка, не отмечается метилоранжем как кислотная. А фенолфталеин окрашивает раствор в розовый цвет, когда  $[\text{H}^+] \leq 5 \cdot 10^{-9}$  г-ион/л, т. е. щелочной, по сути дела интервал от  $10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-9}$  г-ион/л не отмечается этим индикатором как щелочной.

В сущности любой индикатор из числа перечисленных можно рассматривать как вещество, взаимодействующее с ионами водорода или гидроксила. При этом взаимодействии устанавливается равновесие, которое схематически можно выразить так:



где  $I_1$  и  $I_2$  — формы индикатора, окрашенные различным образом.



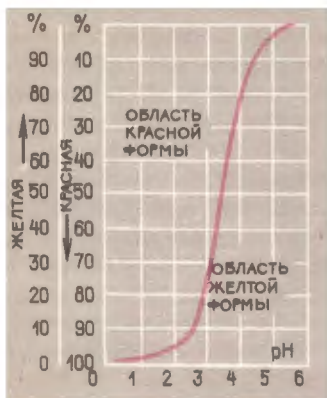


Рис. 12-7. Соотношение между формами метилоранжа при 25 °С в зависимости от рН.

В частности, одна из этих форм может быть бесцветной, как в случае с фенолфталеином. Применяя к этой равновесной системе закон действия масс, можно написать:

$$\frac{[I_1]}{[I_2]} = \frac{K}{[H^+]},$$

где  $K$  — константа равновесия.

Иными словами, при любой концентрации водородных ионов существуют обе формы индикатора, но соотношение между концентрациями этих форм зависит от  $[H^+]$ . Например, для метилоранжа при 25 °С величина  $K = 2,95 \cdot 10^{-4}$ . Легко вычислить значение соотношения между концентрациями красной и желтой форм этого индикатора при разных величинах  $[H^+]$  (см. табл. 12.9 и рис. 12.7).

Глаз хорошо отмечает появление примерно 10–12% красной формы метилоранжа, что достигается при значении  $pH \approx 4,42$ . Поэтому это значение  $pH$  и считают условной точкой перехода для метилоранжа. Необходимо только помнить, что эта точка перехода меняет свое положение с изменением температуры.

Такие же условные точки перехода свойственны и другим индикаторам. Например, розовая окраска от фенолфталеина становится ощутимой при значениях  $pH$  начиная с 8,20–8,25 и выше. Для тимолфталеина синяя окраска становится заметной при  $pH > 9,3$ . Метиловый красный имеет точку перехода при значении  $pH \approx 6,2$  и т. д.

Воды теплосилового хозяйства обычно щелочные; котловые воды имеют  $pH > 9,0$ , иногда даже выше 10,0. Питательные воды также щелочные, равно как и многие их составляющие — конденсаты турбин, умягченная вода, производственные конденсаты. Исключением является лишь Н-катионированная вода, для которой обычно  $pH < 4$  и даже часто ниже 3,0.

Какие же вещества обуславливают щелочность вод теплосилового хозяйства? Этими веществами являются едкий

Соотношения между формами метилоранжа при 25°С  
в зависимости от рН

| рН  | [H <sup>+</sup> ],<br>г-ион/л | Форма, %     |        | рН  | [H <sup>+</sup> ],<br>г-ион/л | Форма, %     |        |
|-----|-------------------------------|--------------|--------|-----|-------------------------------|--------------|--------|
|     |                               | крас-<br>ная | желтая |     |                               | крас-<br>ная | желтая |
| 2,0 | 10 <sup>-2</sup>              | 97,14        | 2,86   | 4,6 | 2,51 · 10 <sup>-5</sup>       | 7,9          | 92,1   |
| 3,0 | 10 <sup>-3</sup>              | 77,3         | 22,7   | 4,8 | 1,59 · 10 <sup>-5</sup>       | 5,1          | 94,9   |
| 3,5 | 3,16 · 10 <sup>-4</sup>       | 51,8         | 48,2   | 5,0 | 10 <sup>-5</sup>              | 3,4          | 96,6   |
| 4,0 | 10 <sup>-4</sup>              | 25,4         | 74,6   | 5,5 | 3,16 · 10 <sup>-6</sup>       | 1,0          | 99,0   |
| 4,2 | 6,31 · 10 <sup>-4</sup>       | 17,6         | 82,4   | 6,0 | 10 <sup>-6</sup>              | 0,2          | 99,8   |
| 4,4 | 3,98 · 10 <sup>-5</sup>       | 12,0         | 88,0   | 7,0 | 10 <sup>-7</sup>              | 0,03         | 99,97  |

натр NaOH, аммиак NH<sub>4</sub>OH, фосфаты, карбонаты, силикаты натрия, гидразин. В сырых и предочищенных водах к этому перечню надо добавить известь Ca(OH)<sub>2</sub>, бикарбонаты кальция и магния, соли слабых органических кислот. Такие вещества, как NaOH и Ca(OH)<sub>2</sub>, титруются до нейтральных солей, т. е. до NaCl и CaCl<sub>2</sub>, если титрование выполняется соляной кислотой. При этом общая щелочность, строго говоря, будет иметь несколько различное значение в зависимости от того, какой индикатор, выбран. Титрование с метилоранжем заканчивается при рН = 4,42, т. е. в кислой области. Для доведения рН до этого значения нужно затратить некоторый избыток кислоты, соответствующий величине, примерно равной 39 мкг-экв/л. Если определять общую щелочность со смешанным индикатором, то титрование заканчивается при рН = 6,2 и перерасход кислоты в этом случае составляет всего 0,7 мкг-экв/л. Следовательно, когда щелочность обусловлена едким натром или Ca(OH)<sub>2</sub>, фенолфталеиновая щелочность будет отличаться от общей лишь при малой общей щелочности.

## 12.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ВОДЕ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ

В водных растворах существует равновесная система, в которой наряду с молекулами H<sub>2</sub>O присутствуют и ионы H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. Степень распада H<sub>2</sub>O на эти ионы весьма невелика. Например, при 18–20 °С количество распавшихся молекул составляет всего около 2 · 10<sup>-7</sup> %, т. е. в 1 м<sup>3</sup> воды со-

Значения  $K_w$  при разных температурах

| Температура, °C | $K_w \cdot 10^{-14}$ | $-\lg K_w$ | $-0,5 \lg K_w$ | Температура, °C | $K_w \cdot 10^{-14}$ | $-\lg K_w$ | $-0,5 \lg K_w$ |
|-----------------|----------------------|------------|----------------|-----------------|----------------------|------------|----------------|
| 0               | 0,1133               | 14,9458    | 7,47           | 80              | 25,8                 | 12,589     | 6,29           |
| 10              | 0,2920               | 14,5346    | 7,27           | 90              | 35,5                 | 12,45      | 6,23           |
| 20              | 0,6809               | 14,1669    | 7,08           | 100             | 51,3                 | 12,29      | 6,15           |
| 30              | 1,468                | 13,8333    | 6,92           | 150             | 234                  | 11,63      | 5,82           |
| 40              | 2,317                | 13,5351    | 6,77           | 200             | 550                  | 11,26      | 5,63           |
| 50              | 2,474                | 13,2617    | 6,63           | 250             | 676                  | 11,17      | 5,59           |
| 60              | 9,62                 | 13,017     | 6,51           | 300             | 398                  | 11,40      | 5,70           |
| 70              | 16,2                 | 12,791     | 6,40           | 306             | 347                  | 11,46      | 5,73           |

держится суммарно около 2 мг ионов водорода и гидроксила.

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксила при данных физических условиях является величиной постоянной (см. § 1.2). Так как концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  измеряются числом грамм-ионов в литре, то размерность  $K_w$  будет (г-ион/л)<sup>2</sup>. В табл. 12.10 даны значения  $K_w$  для различных температур.

Степень диссоциации воды возрастает до температуры 240–250 °C, после чего начинает уменьшаться. В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксила, выраженные в грамм-ионах в литре, равны, и величина  $\sqrt{K_w}$ , или  $-0,5 \lg K_w$  характеризует концентрацию каждого из них.

Концентрации водородных и гидроксильных ионов являются важными факторами, определяющими течение ряда процессов в природе, а также и при обработке воды в теплосиловом хозяйстве. Наиболее четко влияние концентраций этих ионов проявляется в процессе известково-магnezияльного обескремнивания, коагуляции и умягчения воды, а также в коррозионных процессах. Техника определения pH детально описана в инструкциях к pH-метрам.

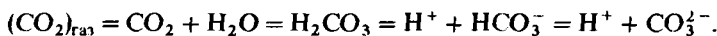
Расчеты значений pH и pOH для растворов слабых кислот и оснований должны учитывать степень их диссоциации. Кроме того, во всех случаях необходимо принимать во внимание зависимость  $K_w$  от температуры. Весьма часто этот важный фактор упускают из виду и затем выражают удивление, что значение pH воды не соответствует ожидаемому. Следует отметить, что температурная компенсация у pH-метров никакого отношения к изменению pH от температуры

не имеет. Этот температурный компенсатор устраняет лишь влияние температуры на электрическую схему прибора, но он никоим образом не влияет на ту действительную концентрацию водородных ионов, которая создается в растворе при изменении его температуры.

## 12.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ВОДЕ УГЛЕКИСЛОТЫ

**Общие положения.** Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде при разных температурах приведена в табл. 12.11.

В водном растворе  $\text{CO}_2$  существует система подвижных равновесий



Присутствующая в газообразной фазе  $(\text{CO}_2)_{\text{газ}}$  находится в равновесии с растворенной  $\text{CO}_2$ , которая, гидратируясь, образует угольную кислоту. Последняя диссоциирует на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$  (первая ступень). Ионы  $\text{HCO}_3^-$  диссоциируют далее на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  (вторая ступень). Равновесие между растворенной и газообразной  $\text{CO}_2$  определяется законом Генри:

$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{p(\text{CO}_2)_{\text{газ}}},$$

где  $[\text{CO}_2]$  — концентрация  $\text{CO}_2$  в растворе, выраженная числом молей в 1 л воды;  $p(\text{CO}_2)_{\text{газ}}$  — парциальное давление этого газа над жидкостью, кгс/см<sup>2</sup>. Значения  $K$  приведены

Таблица 12.11

Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде при парциальном давлении этого вещества, равном 1 кгс/см<sup>2</sup>

| Температура, °С | Растворимость, г/л | Температура, °С | Растворимость, г/л | Температура, °С | Растворимость, г/л |
|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| 0               | 3,371              | 30              | 1,324              | 60              | 0,719              |
| 5               | 2,808              | 35              | 1,180              | 65              | 0,672              |
| 10              | 2,360              | 40              | 1,055              | 70              | 0,625              |
| 15              | 2,000              | 45              | 0,958              | 80              | 0,552              |
| 20              | 1,723              | 50              | 0,866              | 90              | 0,462              |
| 25              | 1,511              | 55              | 0,790              | 100             | 0,426              |

в табл. 12.12. Например, при  $20^{\circ}\text{C}$   $K = 39,23 \cdot 10^{-3}$  и, следовательно,  $[\text{CO}_2] = 3,9 \cdot 10^{-2} p_{(\text{CO}_2)_{\text{газ}}}$ . Если  $p_{(\text{CO}_2)_{\text{газ}}} = 0,0004$  кгс/см<sup>2</sup>, то  $[\text{CO}_2] = 16 \cdot 10^{-6}$  г-моль/л, или  $16 \cdot 10^{-6} \cdot 44 \cdot 10^3 = 0,7$  мг/л.

В сухом воздухе объемное содержание  $\text{CO}_2$  составляет около 0,03%, т.е. парциальное давление  $\text{CO}_2$  равно  $3 \cdot 10^{-4}$  кгс/см<sup>2</sup>. Оно колеблется в некоторых пределах, повышаясь в городах и в районах промышленных предприятий, в особенности вблизи тепловых электростанций, работающих на органическом топливе. Приняв для  $p_{(\text{CO}_2)_{\text{газ}}}$  величину в интервале от  $0,3 \cdot 10^{-3}$  до  $0,7 \cdot 10^{-3}$  кгс/см<sup>2</sup>, можно рассчитать равновесную концентрацию  $\text{CO}_2$  в воде при разных температурах (табл. 12.13).

Таким образом, содержание  $\text{CO}_2$  в воде, находящейся в равновесии с атмосферой, не должно превышать 1,0–1,5 мг/л даже при повышенном содержании углекислоты в воздухе.

Таблица 12.12

Значение константы  $K$  для углекислоты в формуле закона Генри

|                                 |       |       |       |       |       |        |       |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Температура, $^{\circ}\text{C}$ | 0     | 5     | 10    | 15    | 20    | 25     | 30    |
| $K \cdot 10^3$                  | 76,86 | 64,00 | 53,76 | 45,58 | 39,23 | 34,40  | 30,14 |
| Температура, $^{\circ}\text{C}$ | 40    | 50    | 60    | 70    | 80    | 90     | 100   |
| $K \cdot 10^3$                  | 23,99 | 19,69 | 16,33 | 14,19 | 12,54 | 10,50* | 9,68* |

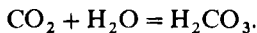
\* Экстраполяция.

Таблица 12.13

Равновесная концентрация  $\text{CO}_2$ , мг/л, при разном парциальном давлении  $\text{CO}_2$  в воздухе (с учетом давления водяных паров)

| $P_{(\text{CO}_2)_{\text{г}}}$ |                     | Температура, $^{\circ}\text{C}$ |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| %                              | кгс/см <sup>2</sup> | 10                              | 15   | 20   | 25   | 30   | 40   |
| 0,03                           | $3 \cdot 10^{-4}$   | 0,70                            | 0,59 | 0,50 | 0,44 | 0,38 | 0,29 |
| 0,05                           | $5 \cdot 10^{-4}$   | 1,17                            | 0,98 | 0,84 | 0,73 | 0,63 | 0,49 |
| 0,07                           | $7 \cdot 10^{-4}$   | 1,63                            | 1,38 | 1,18 | 1,03 | 0,88 | 0,69 |

Следующим звеном в системе подвижных равновесий является процесс гидратации растворенной двуокиси углерода с образованием угольной кислоты



Отношение  $[\text{CO}_2]:[\text{H}_2\text{CO}_3]$  в интервале температур 5–25 °С равно 500–400, т. е. всего 0,2–0,3% двуокиси углерода в этих условиях находится в состоянии кислоты, а 99,7–99,8% растворено как газ  $\text{CO}_2$ . Если учитывать истинную концентрацию  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в воде, то первая константа диссоциации ее

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

окажется довольно значительной. Это свидетельствует о том, что угольную кислоту нельзя относить к числу слабых. Однако обычно в знаменатель для величины константы первой ступени диссоциации ставят общую концентрацию  $\text{CO}_2$  в растворе большую по крайней мере в 400–500 раз. Получаемое при этом значение называют кажущейся константой первой ступени диссоциации

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{\Sigma}$$

Константа второй ступени диссоциации угольной кислоты

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Значения  $K_1$ ,  $K_2$  и истинной константы первой ступени диссоциации для различных температур приведены в табл. 12.14. Пользуясь  $K_1$  и  $K_2$ , можно вычислить относительную концентрацию всех форм угольной кислоты в водном растворе. Результаты подсчетов (не вполне точные) для 25 °С приведены в табл. 12.15.

В водах теплосилового хозяйства угольная кислота может находиться, как в свободном, так и в связанном состоянии. Свободная угольная кислота присутствует в природных водах, в Н-катионированной и коагулированной воде и в некоторых конденсатах. Связанная угольная кислота в виде бикарбонатов и карбонатов присутствует в природных водах, в известкованной, коагулированной и умягченной, а также в питательной воде. Наиболее важны для технологии водо-

## Константы диссоциации углекислоты в водных растворах

| Температура, °C | Истинная, $10^4 K$ | $10^7 K_1$ | $pK_1 = -\lg K_1$ | $10^{11} K_2$ | $pK_2 = -\lg K_2$ |
|-----------------|--------------------|------------|-------------------|---------------|-------------------|
| 0               | 2,50               | 2,65       | 6,58              | 2,36          | 10,03             |
| 5               | 1,56               | 3,04       | 6,52              | 2,77          | 10,56             |
| 10              | 1,72               | 3,43       | 6,46              | 3,24          | 10,49             |
| 15              | 1,77               | 3,80       | 6,42              | 3,71          | 10,43             |
| 20              | 1,75               | 4,15       | 6,38              | 4,20          | 10,38             |
| 25              | 1,72               | 4,45       | 6,35              | 4,69          | 10,33             |

Таблица 12.15

## Значения относительных концентраций ионов при разных pH

| pH | $\Sigma = [H_2CO_3] + [CO_2], \%$ | $[HCO_3^-], \%$ | $[CO_3^{2-}], \%$ |
|----|-----------------------------------|-----------------|-------------------|
| 4  | 99,6                              | 0,4             | —                 |
| 5  | 95,7                              | 4,3             | —                 |
| 6  | 69,0                              | 31,0            | 0,0015            |
| 7  | 18,2                              | 81,8            | 0,0394            |
| 8  | 2,16                              | 97,37           | 0,466             |
| 9  | 0,21                              | 95,23           | 4,56              |
| 10 | 0,015                             | 67,56           | 32,42             |
| 11 | 0,0038                            | 17,20           | 82,80             |
| 12 | —                                 | 2,04            | 97,96             |

приготовления растворы, содержащие свободную углекислоту и бикарбонат-ионы одновременно с ионами кальция (сюда относятся природные воды), затем растворы, содержащие только свободную углекислоту, иногда вместе с минеральными кислотами — серной, соляной и т. д. Такими системами являются Н-катионированная вода до и после декарбонизатора и конденсаты пара. Не меньшее значение имеют растворы, содержащие угольную кислоту и какое-нибудь слабое основание, например аммиак или гидразин; к таковым относятся конденсаты пара в случае применения аминирования или гидразинирования питательной воды.

**Растворы, содержащие только углекислоту.** При достаточно высокой концентрации углекислоты в растворе ее содержание может быть определено титрованием в присутствии подходящего индикатора.

Прямым титрованием можно определять содержание углекислоты только в тех растворах, где ее концентрация

превышает 2–3 мг/л в пересчете на  $\text{CO}_2$ . При меньших содержаниях прямое титрование уже непригодно, в таких случаях необходимо предварительное концентрирование углекислоты тем или иным способом. Присутствие  $\text{CO}_2$  в атмосфере, а также способность  $\text{CO}_2$  быстро покидать водный раствор, если ее концентрация в нем превышает равновесную, заставляют предусматривать ряд предосторожностей как при отборе пробы, так и при выполнении анализа. Если возможно прямое титрование углекислоты, т. е. если предполагаемое ее содержание в воде превышает 2–3 мг/л, то может быть рекомендован способ анализа, основанный на реакции  $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3$ . Окончание перевода  $\text{CO}_2$  в бикарбонат натрия фиксируется появлением вполне определенного по интенсивности розового окрашивания фенолфталеина.

Для проведения анализа необходим спиртовой 1%-ный раствор фенолфталеина; его готовят, растворяя 1 г индикатора в 100 мл этилового спирта-ректификата и нейтрализуя затем полученную жидкость 0,1 н. щелочью до появления устойчивой, слабой розовой окраски. Раствор соляной кислоты 0,1 н. концентрации готовят обычным способом, проще всего из фиксаля.

При титровании необходимо помнить, что нейтрализация ионов водорода гидроксильными ионами щелочи происходит практически мгновенно, но гидратация  $\text{CO}_2$ , т. е. реакция  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ , является процессом медленным. Поэтому появившаяся уже окраска титруемой жидкости может вновь исчезнуть через несколько десятков секунд. Титровать надо до вполне устойчивой окраски жидкости, не исчезающей и не бледнеющей в течение по крайней мере 5 мин.

Концентрацию  $\text{CO}_2$  в анализируемой воде находят по формуле

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{a \cdot 44NK \cdot 1000}{V},$$

где  $C_{\text{CO}_2}$  — концентрация  $\text{CO}_2$  в анализируемой воде, мг/л;  $a$  — расход титрованного раствора щелочи, мл; 44 — эквивалентная масса  $\text{CO}_2$  в данной реакции (титруется до  $\text{HCO}_3^-$ );  $N$  — номинальная нормальность раствора щелочи;  $K$  — поправочный коэффициент раствора щелочи к номинальной нормальности;  $V$  — объем титруемой жидкости, мл.



Для определения содержания углекислоты в водах, где ее ожидаемая концентрация порядка 2 мг/л и ниже, может быть применен следующий метод. Собирают установку (рис. 12.8), состоящую из колбы 1, поглотительного сосуда 2 и лабораторного эксгаустера 3. Колба 1 емкостью 5 л должна иметь на стенке черточки, отмечающие объем в 2,3 и 4 л.

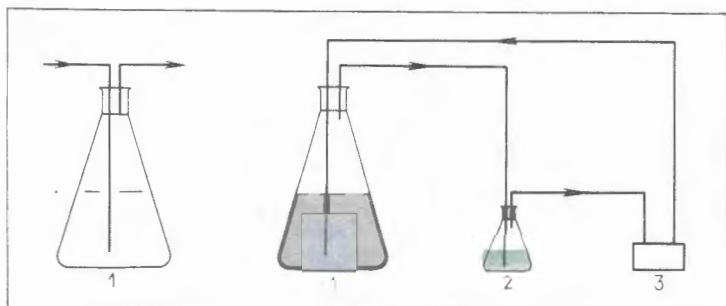
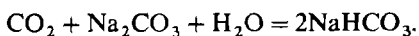


Рис. 12-8. Прибор для определения малых концентраций углекислоты.

В эту колбу отбирают определенный объем анализируемой воды. Отбор выполняют таким образом: колбу 1 присоединяют к отборной точке и дают жидкости после наполнения колбы переливаться (см. схему на рис. 12.8), пока объем не сменится 5–7 раз. Затем колбу отъединяют от отборной точки и, слив излишек воды так, чтобы в колбу поступал воздух, освобожденный от  $\text{CO}_2$ , присоединяют ее к поглотителю 2 и эксгаустеру 3. Методика может быть основана на титровании избытка поглотителя; в этом случае в сосуд 2 вливают 50 мл 0,001 м раствора соды или барита. Используют также измерение степени помутнения поглотительной жидкости; в этом случае в сосуд 2 вливают 50 мл насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Наконец, возможно колориметрическое окончание анализа; в этом случае в поглотитель вливают также 50 мл 0,001 н. раствора соды, содержащего определенное количество (0,1 г/л) фенолфталеина. Собрав прибор, пускают эксгаустер 2, который возбуждает циркуляцию воздуха по замкнутому контуру: колба 1 – поглотитель 2 – эксгаустер 3 – опять колба 1. Производительность эксгаустера можно менять реостатом; она должна быть порядка 1–3 л/ч. Удаление двуокси углерода из жидкости, находящейся в колбе 1, и перенос  $\text{CO}_2$

в поглотитель при такой производительности эксгаустера заканчиваются за 1,5–2 ч. После этого эксгаустер останавливают и заканчивают определение тем или иным способом. При объемном окончании определения жидкость в поглотителе 2 титруют 0,01 н. раствором соляной кислоты, добавив предварительно три капли 0,1%-ного спиртового раствора фенолфталеина или 0,1%-ного водно-спиртового раствора тимол синего. Для определения конца титрования пользуются свидетелем, которым является смесь, содержащая 50 мл 0,002 м раствора бикарбоната натрия и такое же количество индикатора, т. е. три капли 0,1%-ного раствора фенолфталеина или тимол синего, и помещенная в склянку, такую же по размерам и форме, как и сосуд 2.

Титрование ведут до совпадения интенсивности окрасок, т. е. до слабо-розового цвета при применении фенолфталеина или до слабого зеленоватого оттенка при применении тимолового синего. Если для поглощения  $\text{CO}_2$  применялся барит, то титруют до почти полного обесцвечивания розовой окраски индикатора (фенолфталеина). В данном случае в применении свидетеля нет надобности. Сода реагирует с  $\text{CO}_2$  до образования бикарбоната натрия по уравнению



Концентрацию углекислоты рассчитывают по формуле

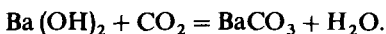
$$C_{\text{CO}_2} = \frac{(a - b) \cdot 0,44K}{m},$$

где  $C_{\text{CO}_2}$  — концентрация углекислоты в анализируемой воде, мг/л;  $m$  — объем анализируемой воды, взятый в колбу 1, л;  $a$  — расход 0,01 н. соляной кислоты на 50 мл 0,001 м раствора соды при титровании ее до бикарбоната, мл (при точных растворах соды и кислоты  $a = 5,00$  мл);  $b$  — расход 0,01 н. соляной кислоты на титрование остатка соды в поглотителе 2, мл;  $K$  — поправочный коэффициент к номинальной нормальности для раствора соляной кислоты (для точно 0,01 н. раствора  $K = 1$ ).

Таким образом, 50 мл 0,001 м раствора соды отвечают  $50 \cdot 0,001 = 0,05$  ммоль  $\text{CO}_2$ , т. е.  $0,05 \cdot 44 = 2,2$  мг  $\text{CO}_2$ . Это максимальное количество двуокиси углерода, которое может поглотить 50 мл содового раствора. Так как определение ведется в данном случае по разности, то для снижения возможной ошибки важно, чтобы прореагировало не менее 40–50% соды. Это составит 0,9–1,1 мг  $\text{CO}_2$ ; таково мини-

мальное количество двуокиси углерода, определяемое данным методом. Если в колбу 1 было взято 3 л воды, то этим способом можно с достаточной точностью определить  $\text{CO}_2$  при концентрации даже в 0,3 мг/л. При этом относительная погрешность самого определения будет около 10%. Меньшие, чем 0,3 мг/л, концентрации будут определяться с большей ошибкой; так, при концентрации в 0,1 мг/л ошибка может достигать 25–30%. Несколько повысить точность определения можно, увеличивая объем воды, взятый для анализа. Так, например, при 10 л с ошибкой, не превышающей 10%, можно определить углекислоту при ее содержании в 0,08–0,10 мг/л. Однако продолжительность вытеснения таких малых количеств углекислоты гораздо больше 2 ч.

Если для поглощения  $\text{CO}_2$  применялся барит, то реакция, протекающая в поглотителе, имеет вид:



В этом случае эквивалентная масса  $\text{CO}_2$  равна половине молекулярной, т. е. 22, и для расчета содержания  $\text{CO}_2$  будет служить формула

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{(a - b) \cdot 0,22K}{m},$$

где  $a$  – расход 0,01 н. соляной кислоты на 50 мл 0,001 м раствора барита, мл;  $b$  – расход 0,01 н. соляной кислоты на титрование остатка барита, мл; остальные обозначения те же, что и при вычислении результатов в случае применения для поглощения соды.

Чувствительность метода с применением барита в качестве поглотителя такая же, как и при использовании для этой цели соды.

Растворы, содержащие, кроме углекислоты, минеральные кислоты. Такими растворами являются Н-катионированные воды как до, так и после декарбонизатора. Содержание  $\text{CO}_2$  в таких водах всегда превышает 2–3 мг/л, и, следовательно, в них возможно прямое титрование углекислоты. Однако предварительно необходима нейтрализация минеральных кислот, содержащихся в таких водах. Иногда применяют такой способ: отобранную порцию воды титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором едкого натра до изменения розовой окраски метилоранжа в желтую. Это достигается при  $\text{pH} = 4,5 \div 5,0$ . Как следует из табл. 12.15, при этом практически вся углекислота будет находиться в свободном (неоттитро-

ванном) состоянии. Затем вводят фенолфталеин или тимол синий и титруют до изменения окрасок этих индикаторов, оттитровывая угольную кислоту до бикарбоната. Такой способ определения концентрации  $\text{CO}_2$  не всегда может быть рекомендован, так как при первом титровании, т. е. при нейтрализации минеральных кислот, значительная часть углекислоты будет потеряна за счет удаления ее в атмосферу. Процесс этот протекает достаточно быстро, в особенности при интенсивном взбалтывании, которое необходимо и неизбежно при титровании. Поэтому такой способ определения содержания свободной углекислоты обязательно будет приводить к получению заниженных результатов. Ошибка в сторону занижения будет тем значительнее, чем больше действительная концентрация углекислоты и чем выше концентрация сильных кислот в титруемой жидкости. Поэтому правильнее отбирать две пробы анализируемой воды. В одной из них без особых предосторожностей титруют содержание сильных кислот, пользуясь метилоранжем в качестве индикатора (*b*, мл). Другую пробу титруют по фенолфталеину. Результаты титрования *a*, мл, отвечают здесь сумме концентраций углекислоты и свободных минеральных кислот. По разности вычисляют концентрацию углекислоты. Как и при всяком определении по разности, максимальная возможная ошибка будет здесь значительна. Поэтому в тех случаях, когда важно точно определить концентрацию углекислоты в Н-катионированной воде, следует прибегать к ее вытеснению и поглощению раствором соды или барита, пользуясь прибором, показанным на рис. 12.8.

Следует отметить, что метод вытеснения  $\text{CO}_2$  и поглощения этого вещества баритом или содой устраняет и еще один существенный источник возможных ошибок — присутствие в воде слабых органических кислот типа гуминовых, которые также титруются «по фенолфталеину». Вообще наличие кислот, которые имеют несколько ступеней диссоциации, например фосфорной, будет приводить к ошибкам в определении концентрации угольной кислоты. Наиболее радикальным способом предотвращения ошибок от этих причин является, конечно, вытеснение  $\text{CO}_2$ , поглощение двуокси углерода в отдельном сосуде и ее определение в нем.

**Растворы, содержащие углекислоту и слабое основание.** В конденсатах углекислота часто находится совместно с такими основаниями, как аммиак, гидразин и т. д. Определе-

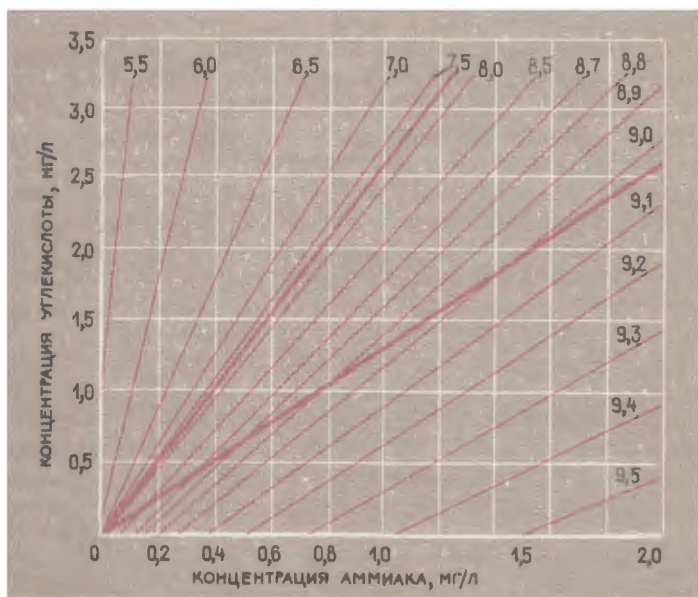


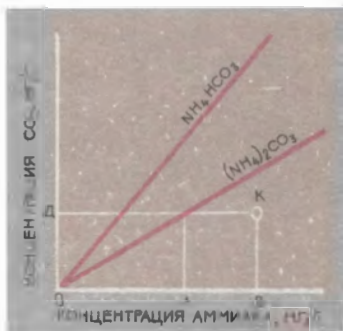
Рис. 12-9. Зависимость концентрации углекислоты от концентрации аммиака при различных pH.

ние общей концентрации углекислоты в таких системах проще всего выполнить, удалив  $\text{CO}_2$  и поглотив это вещество титрованным раствором соды или барита, как это описано выше. При этом в отобранную порцию воды необходимо предварительно, т. е. перед включением эксгаустера 3 (см. рис. 12.8), ввести избыток серной кислоты, чтобы освободить  $\text{CO}_2$  и одновременно связать основания. Иногда прибегают к косвенному определению концентрации углекислоты в этих водах. Чаще всего приходится анализировать конденсаты, содержащие, кроме угольной кислоты, аммиак. В частности, такими системами являются питательные воды прамоточных парогенераторов. При этом в растворе находятся ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также недиссоциированные молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Присутствием других ионов в таких системах вполне можно пренебречь вследствие незначительности их концентраций в сравнении с концентрацией аммиака.

На рис. 12.9 показана зависимость  $C_{\text{CO}_2}$  от  $C_{\text{NH}_3}$  при разных pH. На нем по оси абсцисс отложены концентрации ам-

миака, а по оси ординат — концентрации углекислоты. Каждая прямая отвечает определенному значению рН. Графиком удобно пользоваться для расчетов, причем необходимо предварительно определить какие-либо два параметра си-

Рис. 12-10. Определение концентрации свободного аммиака и карбоната аммония.



стемы. Проще всего определить рН и общую концентрацию аммиака. Зная эти две величины, можно на графике найти точку, символизирующую состояние системы. Если, например, значение рН = 8,5, а концентрация аммиака составляет 1,0 мг/л, то точка будет находиться на пересечении прямой 8,5 с перпендикуляром, восстановленным к оси абсцисс из  $C_{NH_3} = 1,0$  мг/л. Концентрация же углекислоты будет получена как ордината этой точки, символизирующей состояние системы (в данном примере  $C_{CO_2} = 2,0$  мг/л). График позволяет не только определить общую концентрацию  $CO_2$  в системе, но и графически найти, в каких соединениях находятся эти вещества, т. е.  $NH_3$  и  $CO_2$ , а также присутствует ли в системе свободный аммиак или свободная углекислота. Для этого проведены две вспомогательные прямые, отвечающие соотношению  $C_{NH_3} : C_{CO_2}$  для карбоната и бикарбоната аммония. Пусть, например, точка оказалась ниже карбонатной прямой (рис. 12.10). В этом случае в системе присутствует свободный аммиак в концентрации, отвечающей отрезку абсциссы АВ. Количество аммиака ОА необходимо для связывания углекислоты ОД в карбонат аммония. Но общая концентрация аммиака ОВ больше ОА на величину АВ, которая и отвечает концентрации свободного, т. е. не связанного углекислотой, аммиака. Аналогично определяется концентрация свободной углекислоты для системы, точка которой расположена выше бикарбонатной прямой (рис. 12.11). Не представляет особых трудностей и последний слу-

чай, когда точка системы оказывается между карбонатной и бикарбонатной прямой (рис. 12.12). Проведя из точки *K* линии, параллельные этим прямым до пересечения с ними, получим точки *H* и *E*; затем можно быстро графически определить, сколько  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  связано в виде карбоната и сколько в виде бикарбоната. Очевидно, что если точка ло-

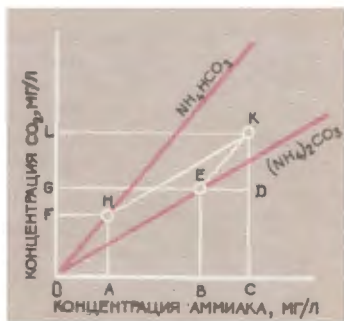
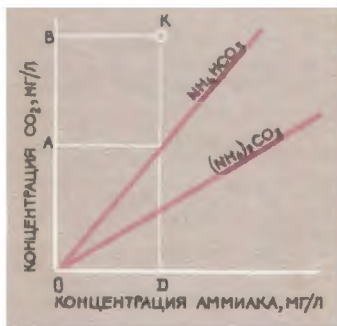


Рис. 12-11. Определение концентрации свободной углекислоты и бикарбоната аммония.

Рис. 12-12. Определение концентрации карбоната и бикарбоната аммония.

жится на бикарбонатную или карбонатную прямую, то это означает, что в растворе присутствует только соответствующее соединение.

**Растворы, содержащие углекислоту и ее соли.** Одновременное присутствие в растворе высоких концентраций свободной углекислоты и ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  практически исключается; совместное сосуществование карбонатов и свободной угольной кислоты возможно лишь при очень малой концентрации одного из компонентов.

Следовательно, практически приходится встречаться с растворами, содержащими угольную кислоту наряду с бикарбонатами. В природных водах это в основном бикарбонаты кальция и магния, а также иногда бикарбонаты натрия; в конденсате пара иногда бикарбонат аммония.

Определение концентрации свободной углекислоты в умягченной воде, где она присутствует совместно с бикарбонатом натрия, может быть выполнено титрованием пробы воды раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора. В данном случае ввиду, как правило, довольно значительных концентраций углекислоты:

можно пользоваться 0,1 н. раствором NaOH, но предосторожности против потерь CO<sub>2</sub> принимать необходимо. Лишь при анализах, результаты которых рассматриваются как ориентировочные, допустимо титрование в открытой колбе. При этом необходимо помнить, что получаемые значения для концентрации свободной углекислоты будут занижены и не должны приниматься во внимание при точных расчетах.

В природных водах углекислота сосуществует с бикарбонатами щелочноземельных металлов. При этом свободная углекислота может быть разделена на две части — равновесную и агрессивную. Равновесная углекислота находится в равновесии с бикарбонатами; она необходима для их стабильного существования в растворе. Каждой концентрации бикарбонатов соответствует определенная концентрация равновесной углекислоты. Если количество свободной углекислоты ниже этого предела, то раствор не является стабильным; из него должен выпадать карбонат, пока остаточная концентрация бикарбоната не придет в равновесие со свободной углекислотой:



Если же концентрация свободной углекислоты в воде превышает равновесную концентрацию при данном содержании бикарбонатов, то вода способна растворять углекислый кальций. Вот эта часть свободной углекислоты и носит название агрессивной.

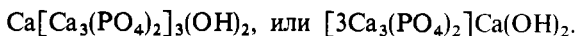
Не следует полагать, что только вода, содержащая такой избыток свободной углекислоты, агрессивна по отношению к стали. Коррозию стали вызывают также и воды, где эта агрессивная углекислота отсутствует. Агрессивность здесь понимается в определенном узком смысле как способность растворять именно углекислый кальций и, следовательно, способность действовать, например, на бетон.

## 12.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ВОДЕ ФОСФАТОВ

**Общие положения.** Как известно, не все малорастворимые в воде соединения кальция, выделяясь из котловой воды, образуют накипь на поверхностях нагрева. К накипеобразователям причисляют силикат и сульфат кальция, а также различные алюмосиликаты и ферросиликаты кальция. Ос-



новой фосфат кальция, называемый также гидроксилapatитом, имеет состав, отвечающий формуле



Он выделяется из котловой воды в виде тонкого шлама, практически не образующего накипи. На таком свойстве этого соединения основано фосфатирование, являющееся одним из наиболее распространенных способов обработки котловой воды.

Для контроля фосфатного режима определяют концентрацию свободных ионов фосфорной кислоты в котловой воде. При этом важно иметь в виду, что в результате взаимодействия фосфатов с ионами кальция в котловой воде возникает тонкодисперсный шлам гидроксилapatита. Следовательно, котловая вода содержит как растворенные, так и взвешенные фосфаты. Активную роль в предотвращении кальциевого накипеобразования, естественно, играют только растворенные фосфаты. Взвешенные же являются продуктом реакции: содержащиеся в них фосфаты представляют собой отработавший реагент. Поэтому задачей анализа является определение концентрации именно растворенных, т. е. дееспособных, фосфатов. Трудность состоит в том, что частички гидроксилapatита чрезвычайно мелки, оседают крайне медленно и не поддаются отфильтровыванию, так как проходят даже через плотные бумажные фильтры. Теплотехническим инструментом разработана методика косвенного определения концентрации гидроксилapatита по количеству связанного в этом соединении кальция.

Для того чтобы выяснить, как велика погрешность от пренебрежения присутствием гидроксилapatита, выполним следующий расчет. Пусть жесткость питательной воды  $H$ , мкг-экв/л. Примем, что вся эта жесткость кальциевая. Если продувка котла равна  $p$ , %, то в котловой воде концентрация кальция должна достигать  $(100 H:p)$ , мкг-экв/л. Связанные же с кальцием в виде гидроксилapatита фосфаты  $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{связ}}$  составят:

$$C_{(\text{PO}_4^{3-})_{\text{связ}}} = \frac{100H \cdot 6}{p \cdot 20 \cdot 1000} M_{\text{PO}_4^{3-}} = 2,85 \frac{H}{p},$$

где  $M_{\text{PO}_4^{3-}}$  — 95-ионная масса  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 6 и 20 — соотношения между числом ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  в молекуле гидроксилapatита и числом эквивалентов кальция в этом соединении; 1000 — пересчет в миллиграммы.

Если фосфатное число котловой воды, т. е. концентрация активных фосфатов, составляет  $C_{PO_4^{3-}}$ , мг/л, то погрешность  $z$  от пренебрежения связанными фосфатами (%) составит:

$$z = \frac{2,85H \cdot 100}{pC_{PO_4^{3-}}}$$

В табл. 12.16 эта погрешность вычислена для некоторых значений  $H$ ,  $p$  и  $C_{PO_4^{3-}}$ . Как видно, она имеет существенное значение лишь при малых  $C_{PO_4^{3-}}$ , при малых продувках и при  $H > 1$  мкг-экв/л.

В тех случаях, когда считают необходимым учесть концентрацию фосфатов, связанных в виде гидроксилapatита, поступают следующим образом. Пробу котловой воды подвергают фильтрованию через складчатый бумажный фильтр, если она мутна и может быть отфильтрована. Первую порцию фильтрата (50–100 мл) отбрасывают, хорошо сполоснув ею приемник. После этого собирают приблизительно 150 мл фильтрата, добавляют к нему 2 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают до начинающегося кипения. Если при подкислении и нагревании жидкости в ней образовался хлопьевидный осадок (кремнекислота, органические вещества), то ее вновь фильтруют через другой бумажный фильтр, после чего охлаждают до комнатной температуры. Из остывшей жидкости пипеткой отбирают 50 мл для определения жесткости трилонометрическим или олеатным способом. Перед титрованием кислотность жидкости нейтрализуют 10%-ным аммиаком. При объеме котловой воды 150 мл и количестве прибавленной соляной кислоты 2 мл для нейтрализации кислотности в 50 мл потребуется около 1,4 мл 10%-ного раствора аммиака.

Таблица 12.16

**Погрешность при расчете концентрации фосфатов**

| $H$ ,<br>мкг-экв/л | $C_{PO_4^{3-}} = 5$ мг/л |           |           |            | $C_{PO_4^{3-}} = 15$ мг/л |           |           |            |
|--------------------|--------------------------|-----------|-----------|------------|---------------------------|-----------|-----------|------------|
|                    | $p = 1\%$                | $p = 2\%$ | $p = 5\%$ | $p = 10\%$ | $p = 1\%$                 | $p = 2\%$ | $p = 5\%$ | $p = 10\%$ |
| 0,2                | 11,4                     | 5,7       | 2,3       | 1,1        | 3,8                       | 1,9       | 0,8       | 0,4        |
| 0,5                | 28,5                     | 14,3      | 5,7       | 2,9        | 9,5                       | 4,8       | 1,9       | 0,9        |
| 1,0                | 57,0                     | 28,5      | 11,4      | 5,7        | 19,0                      | 9,5       | 3,8       | 1,9        |
| 1,5                | 85,5                     | 42,8      | 17,1      | 8,6        | 28,5                      | 14,3      | 5,7       | 2,8        |
| 2,0                | —                        | 57,0      | 22,8      | 11,4       | 38,0                      | 19,0      | 7,7       | 3,8        |

Определение общей концентрации фосфата выполняют одним из описанных ниже способов. Величину поправки на связанные в виде гидроксилapatита фосфаты вычисляют, умножая жесткость обработанной кислотой воды  $H$ , мкг-экв/л, на  $28,5 \cdot 10^{-3}$ . Концентрацию же активных (свободных, т. е. несвязанных) фосфатов получают по разности

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = C_{(\text{PO}_4^{3-})_{\text{общ}}} - 28,5 \cdot 10^{-3} H,$$

где  $C_{(\text{PO}_4^{3-})_{\text{общ}}}$  — полная концентрация фосфатов, включая как свободную, так и связанную часть;  $H$  — жесткость обработанной кислотой котловой воды, мкг-экв/л.

Концентрацию фосфатов определяют колориметрическим методом, основанным на образовании окрашенной в желтый цвет комплексной гетерополикислоты. Формула комплексной гетерополикислоты имеет следующий вид:  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ . Под действием восстановителей эта кислота превращается в другое соединение, окрашенное в синий цвет. Таким образом, колориметрическое определение концентрации фосфатов возможно как по желтому, так и по синему комплексам. Последний окрашен гораздо интенсивнее, поэтому определение по синему комплексу чувствительнее. Кремниевая кислота образует с молибденовой кислотой аналогичные соединения, но желтая кремнемолибденовая гетерополикислота устойчивее, чем фосфорно-молибденовая, при повышенной кислотности. Таким образом, если в среду, где образованы оба комплекса, т. е. фосфорный и кремниевый, ввести кислоту, повысив кислотность примерно до 1,2–1,5 н. по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то фосфорный комплекс будет разрушен, тогда как кремниевый сохранится.

Образование обоих комплексов происходит также при различной кислотности среды; кремнемолибденовый образуется лишь при низкой кислотности, около 0,10–0,25 н. по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тогда как фосфорно-молибденовый может образоваться и при более высокой кислотности. Создание определенных концентраций серной кислоты в анализируемой среде может быть использовано для ослабления влияния фосфатов на результаты определения силикатов и обратно. При этом, однако, следует иметь в виду, что таким путем не удастся полностью исключить взаимное влияние этих веществ при их колориметрическом определении. Другим способом устранения (также частичного) этого влияния является применение щавелевой кислоты, разрушающей фосфор-

но-молибденовый комплекс, и лимонной кислоты, разрушающей кремнемолибденовый комплекс. Предложено также применение экстрагирования для их разделения и другие способы.

При определении концентрации силикатов в присутствии фосфатов удобнее применять щавелевую кислоту, так как повышение кислотности до пределов, при которых наступает разрушение фосфорно-молибденового комплекса, требует расходования больших количеств реактивов. Для определения концентрации фосфатов в присутствии силикатов можно использовать парализующие действия несколько повышенной кислотности (примерно до 0,6 н. по  $H_2SO_4$ ) на образование кремнемолибденового комплекса.

Таким образом, для колориметрического определения концентрации фосфатов могут быть предложены различные варианты; ниже изложены три: быстрый метод, пригодный для ориентировочного определения концентрации фосфатов, затем два уточненных способа с применением лимонной кислоты и повышенной кислотности для устранения влияния силикатов. Кроме того, изложен способ перевода других фосфатов в ортоформу и способ определения поправок на концентрацию фосфатного шлама.

**Ускоренный метод определения концентрации фосфатов.** Сущность метода состоит в образовании восстановленного фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в синий цвет. В качестве восстановителя используется металлическое олово в виде оловянной палочки. Кислотность среды устанавливается такой, чтобы свести к минимуму влияние кремниевой кислоты.

Необходимые реактивы:

1) сернокислотный раствор молибденовокислого аммония; растворяют 11 г молибденовокислого аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 100 мл. Готовят разбавленную в отношении 1:1 серную кислоту, для чего 152 мл концентрированной серной кислоты (1,83—1,84) осторожно при охлаждении вливают в 152 мл дистиллированной воды. Обе жидкости, т. е. 100 мл раствора молибденовокислого аммония и 300 мл (после охлаждения) серной кислоты 1:1, смешивают и оставляют на 2—3 сут. Если появится осадок, то жидкость осторожно сливают с осадка. Хранить серномолибденовый реактив следует в склянке темного стекла, хорошо закупоренной пришлифованной пробкой;

2) оловянная палочка. В фарфоровой чашке с ручкой и носиком (кастрюле) расплавляют 20–30 г металлического олова и вливают расплавленный металл в укрепленную почти вертикально стеклянную тонкостенную трубку длиной примерно 16 см и внутренним диаметром около 0,5 см. Нижний конец трубки должен быть запаян. Расплавленный металл вливают таким образом, чтобы по возможности избежать образования пустот и оловянная палочка получилась сплошной. После остывания стекло осторожно разбивают, а палочку очищают шкуркой и фильтровальной бумагой;

3) насыщенный раствор хлористого натрия;

4) стандартный раствор фосфата, содержащий 10 мг  $\text{PO}_4^{3-}$  в 1 л; готовят разбавлением в 10 раз запасного раствора. Для его приготовления растворяют в мерной литровой колбе 0,1432 г измельченного и предварительно высушенного (в эксикаторе над серной кислотой) однозамещенного фосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , объем раствора доводят до литра дистиллированной водой.

**Выполнение определения.** Отбирают 10 мл анализируемой воды в пробирку светлого стекла и добавляют последовательно 1 мл насыщенного раствора хлористого натрия и 3–4 капли (примерно 0,15–0,20 мл) серномолибденового реактива. Содержимое пробирки перемешивают оловянной палочкой в течение 2 мин (оловянную палочку после ее применения следует опускать в пробирку с дистиллированной водой, подкисленной 1–2 каплями соляной кислоты. Периодически палочку следует в сухом состоянии очищать шкуркой и фильтровальной бумагой, после чего тщательно промывать). Полученную синюю окраску сопоставляют со шкалой, которую готовят одновременно. Шкала должна состоять из нескольких пробирок, содержащих от 1 до 10 мл стандартного раствора фосфата калия и такое количество дистиллированной воды, чтобы общий объем жидкости в каждой пробирке равнялся 10 мл. В каждую пробирку вводят затем по 1 мл насыщенного раствора хлористого натрия и по 3–4 капли (около 0,15–0,20 мл) серномолибденового реактива. Содержимое каждой пробирки (начиная с меньших количеств фосфатов) перемешивают в течение 2 мин оловянной палочкой. Данные по приготовлению шкалы для определения концентрации  $\text{PO}_4$  представлены ниже:

Номер пробирки шка-

лы . . . . . 1 2 3 4 5 6 7

|   |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| Введено стандартного фосфатного раствора, мл . . . . .            | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 7    | 10   |
| Количество $\text{PO}_4^{3-}$ в пробе, мг . . . . .               | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,07 | 0,10 |
| Концентрация $\text{PO}_4^{3-}$ (при 10 мл пробы), мг/л . . . . . | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 7    | 10   |

Если в анализируемой воде концентрация  $\text{PO}_4^{3-}$  превышает 10 мг/л, то для определения отбирают не 10 мл, а меньший объем воды, например 5; 2 или даже 1 мл. При этом дистиллированной водой объем в пробирке доводят до 10 мл, а затем уже прибавляют реактивы. Очевидно, что при использовании для анализа меньшего объема воды цифры последней строки шкалы уже неприменимы; при отборе для анализа 5 мл воды эти цифры следует удвоить, при отборе 2 мл увеличить в 5 раз, а при отборе 1 мл увеличить в 10 раз.

Шкала устойчива в течение смены (7—8 ч); для создания постоянной цветной шкалы<sup>1</sup> можно использовать растворы серно-кислой меди, хромово-калиевых квасцов и уксусной кислоты следующих концентраций:

а) раствор медного купороса — растворяют 200 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  квалификации х. ч. в дистиллированной воде и доводят объем жидкости до 1 л;

б) раствор хромово-калиевых квасцов — 50 г  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем жидкости до 1 л;

в) уксусная кислота 3%-ной концентрации квалификации х. ч.; ею доводят объем жидкости в пробирках до 11—12 мл.

Для приготовления шкалы смешивают эти растворы в таких соотношениях, чтобы окраски совпали по интенсивности и тону с фосфатной шкалой, доливая затем в каждую пробирку столько 3%-ной уксусной кислоты, чтобы объем жидкости примерно был равен 11—12 мл. Шкала устойчива неопределенное время при хорошо закупоренных пробирках.

**Метод определения концентрации фосфатов с применением лимонной кислоты.** Необходимые реактивы:

1) раствор лимонной кислоты: 100 г  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  квалификации ч. д. а. растворяют в 1 л дистиллированной воды;

2) раствор для восстановления — смесь, содержащая в 1 л 20 г метола марки А и 120 г метабисульфита или сульфита

<sup>1</sup> Предложена Р. Л. Бабкиным.

калия квалификации ч. д. а. Растворяют 20 г метола в небольшом объеме воды. Отдельно растворяют 120 г метабисульфита калия в 300—350 мл дистиллированной воды и оба раствора смешивают. Если полученный раствор мутный, его фильтруют в мерную литровую колбу, в которой и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор следует хранить в полиэтиленовом флаконе в месте, защищенном от солнечных лучей;

3) молибдатный раствор. В 500 мл дистиллированной воды вливают 50 мл серной кислоты (1,84) квалификации х. ч., после охлаждения прибавляют 50 г измельченного молибдата аммония, который должен полностью раствориться в серной кислоте. Объем жидкости доводят до литра дистиллированной водой. Раствор пригоден до тех пор, пока в нем не появится осадок;

4) стандартный раствор фосфатов, содержащий 100 мг  $\text{PO}_4^{3-}$  в 1 л. Растворяют 0,1432 г измельченного однозамещенного фосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в мерной литровой колбе. Сухой реактив фосфата предварительно выдерживают в эксикаторе над серной кислотой в течение 1 сут. Затем отбирают 100 мл раствора и разбавляют его в 10 раз. Полученный раствор содержит 10 мг  $\text{PO}_4^{3-}$  в 1 л. Оба раствора фосфата стабилизируют, вводя 1—2 капли хлороформа.

**Выполнение определения.** В коническую колбу емкостью 100 мл отбирают некоторое количество анализируемой воды, но не более 50 мл; если отбирают меньше 50 мл, то пробу доливают дистиллированной водой. Подогревают пробу до 40—60 °С, после чего вводят 0,5 мл раствора лимонной кислоты, 2 мл раствора для восстановления и перемешивают, затем прибавляют 2 мл молибдатного раствора и опять перемешивают. Спустя 10 мин проводят колориметрирование с красными светофильтрами в кюветах № 2 или № 3 на ФЭК-М или со светофильтрами № 7 на ФЭКН-57. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду со всеми реактивами.

**Вычисление результатов.** Содержание фосфатов вычисляют по расчетному графику, для построения которого колориметрируют растворы, содержащие заведомо известные количества фосфатов. В ряд колб вводят 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мл стандартного раствора, содержащего 10 мг  $\text{PO}_4^{3-}$  в 1 л, доливают до 50 мл дистиллированной водой и производят те операции, которые описаны выше. После этого строят

расчетный график, которым пользуются для определения концентрации фосфатов.

**Метод определения концентрации фосфатов с повышением кислотности. Необходимые реактивы:**

1) раствор серной кислоты — к 820 мл дистиллированной воды прибавляют 180 мл химически чистой серной кислоты (1,84);

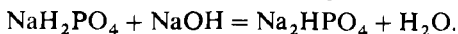
2) раствор молибденовокислого аммония — 50 г реактивного молибдата аммония квалификации х. ч. растворяют в дистиллированной воде и доводят объем жидкости до 1 л дистиллированной водой;

3) раствор хлористого олова — в 100 мл чистого глицерина, при нагревании на водяной бане и при растирании стеклянной палочкой растворяют 2,5 г неокислившегося  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

4) стандартный раствор фосфата, содержащий 10 мг  $\text{PO}_4^{3-}$  в 1 л; его готовят разбавлением запасного раствора, содержащего 100 или 1000 мг  $\text{PO}_4^{3-}$  в 1 л. Для приготовления последнего удобно применять  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , кристаллизующийся без воды. В случае его отсутствия можно воспользоваться другими фосфатами, например фосфатами натрия. Так как они кристаллизуются с различным числом молекул воды, то в этом случае можно готовить растворы лишь приближенной концентрации, титр которых затем необходимо устанавливать тем или иным способом. Например, отвешивают на технических весах 1,7 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , или 4,0 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , или 4,2 г  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Во всех случаях применяют вещества наивысшей квалификации. Растворив отвешенное количество в мерной литровой колбе, доводят затем объем раствора до метки дистиллированной водой. Концентрацию в приготовленном растворе устанавливают следующим путем: отобрав пипеткой 50 мл жидкости в коническую колбу, добавляют в ней 2—3 капли 0,1%-ного раствора метилоранжа и 0,1 н. кислотой создают явную кислую реакцию среды. Прокипятив содержимое колбы, его быстро охлаждают и точно нейтрализуют по метилоранжу 0,1 н. щелочью (жидкость должна приобрести чисто желтый цвет, переходящий от одной капли 0,1 н. кислоты в оранжевый). Нейтрализованную жидкость титруют 0,1 н. раствором едкого натра, применяя в качестве индикатора несколько капель 1%-ного раствора фенолфталеина. Как только жидкость приобретет устойчивую розовую окраску, вводят в нее 4—5 г поваренной соли квалификации х. ч. Если при



растворении соли розовая окраска исчезнет, то добавляют вновь 0,1 н. раствор щелочи до появления отчетливой и устойчивой в течение минуты розовой окраски жидкости. Израсходованное количество щелочи на титрование нейтрализованной по метилоранжу пробы независимо от того, какое вещество из вышеперечисленных фосфатов применялось для приготовления запасного раствора, отвечает реакции



Эквивалентная масса  $\text{PO}_4^{3-}$  в данной реакции равна молекулярной, т. е. 94,98. Концентрацию  $\text{PO}_4^{3-}$  в запасном растворе находят по формуле

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{aK \cdot 0,1 \cdot 94,98}{50},$$

где  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  — концентрация иона  $\text{PO}_4^{3-}$  в запасном растворе, мг/мл;  $a$  — расход 0,1 н. щелочи на титрование, мл;  $K$  — коэффициент децинормальности.

Найденной величиной пользуются для расчета объема запасного раствора, требуемого для приготовления стандартного раствора. Например, если необходимо приготовить 1 л последнего, то отмеривают  $10 : C_{\text{PO}_4^{3-}}$ , мл, запасного раствора. Обычно концентрация запасного раствора близка к 1 мг/мл; следовательно,  $10 : C_{\text{PO}_4^{3-}}$  — величина, близкая к 10.

**Выполнение определения.** В мерную колбу емкостью 50 мл вводят в зависимости от предполагаемого содержания фосфатов от 1 до 40 мл анализируемой воды. При этом введенное в колбу количество  $\text{PO}_4^{3-}$  не должно превышать 0,2 мг. К отобранной порции добавляют 5 мл серной кислоты и 2 мл раствора молибденовокислого аммония. Жидкость перемешивают, разбавляют дистиллированной водой примерно до 40–45 мл, вновь тщательно перемешивают и спустя 2 мин вводят 10–15 капель раствора хлористого олова и перемешивают. Затем доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и через 5 мин окрашенную в синий или голубой цвет жидкость колориметрируют с красным светофильтром. В кювету сравнения помещают холостую пробу, т. е. дистиллированную воду, в которой прибавлены все реактивы в той же последовательности.

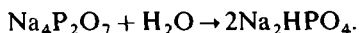
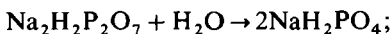
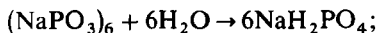
**Вычисление результатов.** Результаты анализа находят, пользуясь расчетным графиком. Для его построения в ряд мерных колб емкостью по 50 мл вводят различные объемы стандартного раствора фосфатов (0 — нулевая проба; 1; 2; 5;

10 и 20 мл), затем добавляют в каждую колбу по 4 мл серной кислоты и по 2 мл раствора молибдата аммония. После этого дистиллированной водой доводят объем жидкости в каждой колбе примерно до 40 мл, тщательно перемешивают жидкости и спустя 2 мин вводят по 10—15 капель раствора хлористого олова. Перемешав жидкости, доводят их объем дистиллированной водой до метки, вновь хорошо перемешивают и через 5 мин колориметрируют с красными светофильтрами, помещая в кювету сравнения нулевую пробу.

Расчетный график строят, откладывая по оси абсцисс количества  $\text{PO}_4^{3-}$  ионов, введенные в колбы, а по оси ординат соответствующие им отсчеты по шкале прибора. Расчетный график периодически следует проверять. Проверка необходима также при замене какого-либо ответственного элемента фотоколориметра (кюветы, лампы, светофильтров).

**Метод определения концентрации фосфатов в водах при фосфатировании триполифосфатом или гексаметафосфатом натрия.** Сущность метода и его выполнение. Кроме ортофосфатов натрия, т. е. солей ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , таких как  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , для фосфатирования применяют гексаметафосфат натрия  $(\text{NaPO}_3)_6$ , триполифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , а иногда натриевые соли пиррофосфорной кислоты  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

В котловой воде все эти фосфаты постепенно переходят в ортофосфаты:



Однако эти реакции в слабощелочной котловой воде протекают медленно, вследствие чего в ней наряду с ортофосфатами может остаться и некоторое количество других фосфатов. Так как правильность режима фосфатирования определяется общим содержанием растворимых фосфатов, то перед анализом котловой воды необходимо довести все эти реакции до конца. С этой целью пробу котловой воды подкисляют, добавив к 100 мл ее 1 мл концентрированной соляной кислоты, слабо кипятят 2 мин, вводят для нейтрализации 5 мл 2 н. раствора едкого натра, охлаждают и затем определяют концентрацию фосфатов одним из опи-

санных способов, отбирая пипеткой то или иное количество обработанной таким способом котловой воды.

Известно, что в отношении предупреждения накипеобразования в системах охлаждения гексаметафосфат натрия гораздо эффективнее ортофосфатов натрия. Поэтому им часто пользуются для борьбы с образованием накипи в конденсаторах турбин. Контроль фосфатосодержания при этом ведут так: в одной пробе воды определяют содержание ортофосфатов одним из вышеописанных методов, другую пробу подкисляют, кипятят и после нейтрализации кислоты и охлаждения жидкости определяют суммарное содержание фосфатов. Разница может быть отнесена за счет гексаметафосфата, еще не превратившегося в ортофосфат.

## 12.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ВОДЕ ЖЕЛЕЗА

**Общие положения.** Железо в виде свободных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  может находиться в воде лишь при повышенных концентрациях ионов водорода, так как  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и в особенности  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  являются малорастворимыми соединениями. Оба эти вещества диссоциируют ступенчато, например  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  образует ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , а  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{FeOH}^+$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Кроме того, при высокой концентрации щелочи двухвалентное железо образует анионы  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ . Трехвалентное железо при очень высокой щелочности образует ион  $\text{FeO}_2^-$  (ферриты  $\text{NaFeO}_2$  и т. д.). Таким образом, в растворе гидроксида железа находятся молекулы  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ , а в растворе гидроксида железа — молекулы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Равновесия между всеми перечисленными формами железа также подчиняются определенным соотношениям, причем концентрации всех ионов, содержащих железо, определяются рН (точнее, концентрацией гидроксильных ионов). Концентрации всех форм, содержащих двухвалентное железо, в зависимости от рН показаны на рис. 12.13. Рассматривая его, следует помнить, что по ординате отложены отрицательные логарифмы концентрации, и, следовательно, чем выше по оси ординат лежит точка, тем меньшую концентрацию данного вещества она отражает. Справа на том же гра-

фике приведены суммы концентраций всех форм железа, выраженные в миллиграммах Fe в литре. При  $pH \approx 11,6$  наблюдается минимум концентрации для двухвалентного железа; при  $pH > 11,6$  содержание железа в растворе мед-

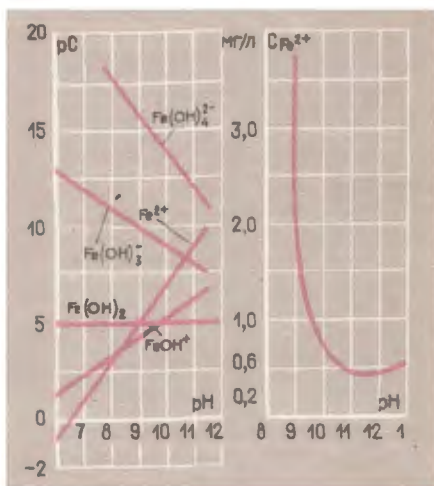
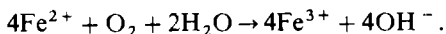


Рис. 12-13. Концентрация всех форм двухвалентного железа в зависимости от pH.

ленно возрастает за счет ионов  $Fe(OH)_3^-$  и  $Fe(OH)_4^{2-}$ ; при  $pH < 11,6$  концентрация железа быстро растет. При  $pH = 9$  она уже составляет 4,0 мг/л; при  $pH = 8$  достигает 104,6 мг/л, а при  $pH = 7$  составляет почти 8 г/л (7,920 мг/л) и т. д.

Аналогичная картина приведена на рис. 12.14 и для трехвалентного железа. Минимальная концентрация железа для раствора  $Fe(OH)_3$  (см. правую часть графика) определяется здесь растворимостью  $Fe(OH)_3$ . Лишь при  $pH > 14$  начинается увеличение концентрации железа за счет образования ферритов, т. е. соединений типа  $NaFeO_2$  или  $KFeO_2$ .

Итак, возвращаясь к началу этой главы, можно утверждать, что лишь ионы  $Fe^{2+}$  могут в заметной концентрации присутствовать в водах теплосилового хозяйства, а равно и в исходной сырой воде. Поскольку природные поверхностные воды всегда содержат растворенный кислород, довольно быстро окисляющий ионы двухвалентного железа, если pH воды выше 6, то и  $Fe(OH)_2$  в таких водах не может присутствовать в значительных концентрациях:



Лишь в глубинных водах, содержащих много  $\text{CO}_2$  и вследствие этого имеющих  $\text{pH} < 6$ , а также полностью лишенных растворенного кислорода, железо может находиться в значительных концентрациях (минеральные воды Железноводска, Карловых Вар и др.). Казалось бы, все эти обстоятельства указывают на невозможность присутствия боль-

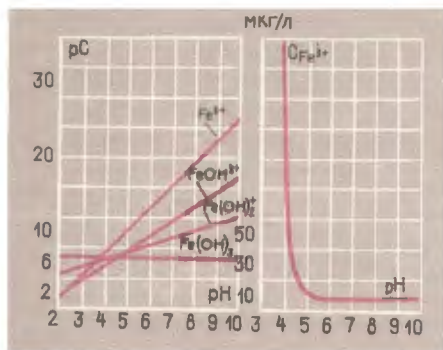


Рис. 12-14. Концентрация всех форм трехвалентного железа в зависимости от pH.

ших количеств железа в природных поверхностных водах, однако и они содержат железо обычно не менее 2–3 мг/л, а часто и значительно выше. Объясняется это кажущееся противоречие тем, что железо в таких водах находится в закомплексованном состоянии, т. е. в виде ионов или молекул, где ион железа связан с другими ионами или молекулами. Например, ионы фосфорной кислоты  $\text{HPO}_4^{2-}$  образуют довольно прочный комплекс с трехвалентным железом  $\text{FeHPO}_4^+$ ; ионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  образуют столь же прочный комплекс, имеющий уже отрицательный заряд,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$ . Как двух-, так и трехвалентное железо образует прочные комплексы с уксусной и особенно со щавелевой, винной, лимонной, салициловой и некоторыми другими органическими кислотами. Эти комплексы могут быть катионами и анионами, но могут быть и нейтральными молекулами.

Сложные гуминовые вещества, образующиеся в природных водах наряду со щавелевой, лимонной, винной и другими кислотами в результате разложения остатков растений и водных организмов, способны к образованию более или менее прочных комплексов с  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ . Железо нередко присутствует в водах теплосилового хозяйства в виде частичек окислов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  различной крупности.

Таким образом, формы существования железа в водах разнообразны и при количественном определении его содержания в этих водах приходится решать ряд трудных задач. Во-первых, необходимо отобрать представительную пробу воды, т. е. такую, концентрация железа в которой отвечала бы среднему составу исследуемой воды. Во-вторых, необходимо перевести все железо в определенное состояние — разрушить комплексы, растворить частички окислов, а часто также и несколько сконцентрировать пробу. Наконец, надо подобрать удобный для определения (чаще всего для колориметрирования) реактив, выбрать условия, наиболее способствующие быстрому развитию окраски, устранить влияние примесей и т. д.

**Методика быстрого определения концентрации железа.** При контроле качества конденсатов, возвращаемых от производственных потребителей пара, необходимо быстрое определение концентрации в них железа. Оно в этих конденсатах присутствует обычно в форме взвеси частичек окислов, так как железо переходит в конденсат вследствие коррозионных процессов. В такой же преимущественно форме присутствует железо в отмывочных водах, образующихся после удаления отложений из теплосилового оборудования, т. е. после так называемых химических промывок. Во всех этих случаях требуется быстрое определение концентрации железа, чтобы решить, закончена ли отмывка оборудования, можно ли принимать возвращаемый конденсат. Здесь применяют экспрессный способ определения «по пятну». Он заключается в следующем: собирают прибор (рис. 12.15), поместив на пористую стеклянную пластинку кружок мембранного ультрафильтра № 4 или 5. Плотнo закрепив этот кружок с помощью прокладочного кольца и прижимного устройства, присоединяют прибор к водоструйному вакуум-насосу через склянку. Затем вливают в цилиндрический сосуд прибора дистиллированную воду, включают водоструйный насос и, не давая опорожниться цилиндрическому сосуду, вливают в него всю порцию анализируемой воды. Объем этой порции определяют, сообразуясь с ожидаемой концентрацией железа таким образом, чтобы на фильтрующей мембране осело от 50 до 200 мкг железа. Так, если ожидают концентрацию железа порядка 100 мкг/л, то объем пробы должен быть не менее 500 мл. Закончив фильтрацию, на что обычно тратится не более 3—5 мин, разбирают прибор, извлекают фильтрующую мембрану и сравнивают

окраску полученного пятна со шкалой стандартных пятен.

Для приготовления стандартной шкалы заблаговременно отбирают большой объем воды, аналогичной исследуемой по составу взвешенных окислов железа, и, определив в ней тем или иным способом концентрацию железа, проводят фильтрование, используя такие порции этой воды, чтобы на

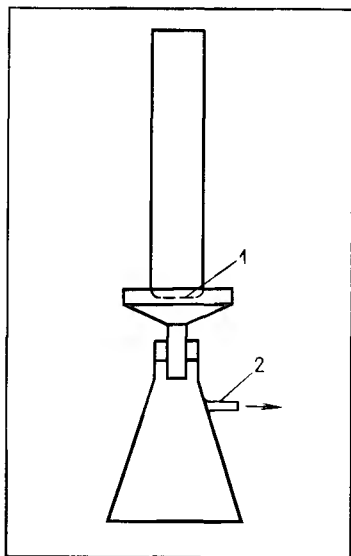


Рис. 12-15. Прибор для определения концентрации железа «по пятну».

фильтрующей пленке осело точно 25; 50; 75; 100; 150 и 200 мкг окислов железа (в пересчете на Fe). Создание шкалы эталонов имеет одну особенность; дело в том, что окислы железа обладают различной окраской: окись трехвалентного железа, т.е.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , желто-коричневая, а магнетит, т.е.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , черного цвета. Очевидно, пятна шкалы должны иметь окраску, соответствующую цвету окислов, загрязняющих исследуемую воду. Поэтому приходится готовить две шкалы — черную и желто-коричневую. Если имеется фотометр, оценивающий интенсивность окраски пятна независимо от его цвета, то это условие отпадает. Сравнив полученное пятно со шкалой, пересчитывают концентрацию миллиграммов железа к литру.

**Уточненный метод определения концентрации железа.** Для растворения частичек окислов и разрушения комплексов же-

леза, а также для устранения мешающих примесей отобранную порцию анализируемой воды подкисляют 5–7 мл серной кислоты и в химическом стакане выпаривают до отделения белого дыма  $SO_3$ . При этом органические вещества разрушаются, а окислы железа растворяются. Для ускорения разрушения органических веществ после появления густых белых паров, не прекращая нагревания, в жидкость бросают несколько кристаллов нитрата калия. Раствор становится совершенно прозрачным и почти бесцветным. Лишь при значительной концентрации железа окраска остается слабо желтоватой или зеленоватой. Жидкости дают полностью остыть, осторожно разбавляют ее дистиллированной водой, переводят в мерную колбу и, отбрав пипеткой аликвотную, т. е. учитываемую часть, определяют в ней концентрацию железа ортофенантролиновым или сульфосалицитным способом.

Для выпаривания берут 100 или 200 мл, а при малом содержании железа даже 500 мл анализируемой воды. Сульфосалицилат железа окрашен в щелочной аммиачной среде в ярко-желтый цвет. Ортофенантролинат железа имеет розово-красную окраску.

Для выполнения колориметрирования с сульфосалициловой кислотой необходимы раствор сульфосалициловой кислоты 30%-ной концентрации (может быть заменен насыщенным раствором сульфосалицилата натрия) и растворы аммиака 10%-ной и 25%-ной концентрации. Аликвотную порцию раствора, но не более 40 мл, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты, доводят объем жидкости дистиллированной водой приблизительно до 40 мл и доливают до метки 10%-ным аммиаком. Тщательно перемешав жидкость, проверяют, содержит ли она избыток аммиака (по запаху). Если аммиачный запах не ощущается, то повторяют все операции, используя уже не 10%-ный, а 25%-ный раствор аммиака. Окрашенную в желтый цвет жидкость колориметрируют. Для определения концентрации железа ортофенантролиновым способом необходимы раствор ортофенантролина, раствор восстановителя и буферный раствор лимоннокислого натрия (25 г этой соли в 1 л).

В качестве реактива обычно применяют солянокислую соль ортофенантролина, растворяя 0,5 г ее в 50 мл дистиллированной воды. Если имеют свободное основание, то 0,4 г его растворяют в 50 мл 0,1 н. соляной кислоты.



Восстановителем обычно служит 20 %-ный раствор солянокислого гидроксилamina. Восстановитель необходим, так как ортофенантролин образует интенсивно окрашенное соединение с двухвалентным железом. Отобрав аликвотную часть сернокислотного раствора, но не более 25 мл, в мерную колбу емкостью 50 мл, вводят в нее 1 мл раствора восстановителя и спустя час добавляют 10 мл буферного раствора и 1 мл раствора ортофенантролина. Хорошо перемешивают и через 30 мин колориметрируют.

Сульфосалицилатный метод определения содержания железа несколько менее чувствителен.

## 12.10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ВОДЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ

**Общие положения.** Кремнекислота образует малорастворимые в воде соединения со многими катионами и, в частности, с кальцием и магнием. Кроме того, в присутствии алюминия и при высокой температуре котловой воды могут образовываться сложные соединения, называемые алюмосиликатами, соли которых также обладают незначительной растворимостью. Основной структуры молекул алюмосиликатов является кварц  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Si}_4\text{O}_8$ . При замещении четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий создается избыточный отрицательный заряд, компенсируемый каким-либо катионом Na, K, Ca и др. К таким соединениям принадлежат например, альбит  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , анортит  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , нефелин  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  и др. Известны также ферросиликаты, в которых роль алюминия играет железо. Таким образом, поступление кремнекислоты в парогенераторы может вызвать образование на их поверхностях нагрева накипи, состоящей как из простых силикатов, например  $\text{CaSiO}_3$  или  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ , так и из сложных алюмо- и ферросиликатов. При низкой щелочности котловой воды может осаждаться даже свободная кремнекислота, если ее концентрация в этой воде значительна.

Роль кремнекислоты не ограничивается образованием накипи; это вещество обладает довольно значительной растворимостью в водяном паре высокого давления. При этом растворимость  $\text{SiO}_2$  в паре сильно зависит от давления. Вследствие этого паровой раствор кремнекислоты, образовавшийся при высоком давлении пара, легко выделяет  $\text{SiO}_2$

при снижении давления. Этот процесс обуславливает появление отложений кристаллической или аморфной кремнекислоты в проточной части паровых турбин. Такие свойства кремнекислоты заставляют как можно тщательнее удалять ее из питательной воды парогенераторов, в особенности высокого давления. Для оценки полноты ее удаления и для контролирования процессов декремнизации (обескремнивания) необходимы соответствующие методы анализа. Наиболее употребительны в практике станционных лабораторий колориметрические способы определения кремнекислоты, так как ионы кремниевых кислот (метакремниевой  $H_2SiO_3$ , диметакремниевой  $H_2Si_2O_5$ , ортокремниевой  $H_4SiO_4$  и многих поликремниевых кислот) образуют с молибденовой кислотой гетерополикислоту, окрашенную в интенсивный желтый цвет. Это соединение представляется следующей формулой:  $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ . При восстановлении солями двухвалентного железа, метолом, двуххлористым оловом и другими восстановителями возникают соединения, имеющие ярко-синюю окраску, что позволяет констатировать присутствие даже нескольких микрограммов кремния в литре воды. Пользуются также в аналитических целях окрашенными в желто-оранжевый цвет сложными гетерополикислотами, в состав которых, кроме молибдена, входит также ванадий или вольфрам.

Применение восстановителей требует соблюдения ряда условий; при их нарушении могут быть получены завышенные результаты вследствие того, что аналогичные кремнекислоте гетерополикислоты образуют также фосфорная и мышьяковая кислоты. Кроме того, при низкой кислотности сама молибденовая кислота восстанавливается с образованием молибденовой сини.

Серьезное осложнение в методику определения концентрации кремнекислоты в воде вносит также то обстоятельство, что наряду с растворенной в водах часто присутствует более или менее тонко размельченная взвешенная кремнекислота в виде мельчайших песчинок  $SiO_2$  либо в виде глинистой мути (каолин  $H_4Al_2Si_2O_9$ ). Эта кремнекислота лишь очень медленно поддается действию молибденовой кислоты; по наблюдениям, выполненным в ВТИ, песчинки размером в десятые доли микрометра за час лишь на 10–15% переходят в раствор в виде кремнемолибденовой гетерополикислоты. В то же время эта нереакционноспособная кремнекислота для теплосилового оборудования ничем не

лучше реакционноспособной. Поэтому в тех случаях, когда имеются основания считать воду загрязненной также и этой нереакционноспособной кремнекислотой, приходится подвергать пробу воды специальной обработке, чтобы перевести эту кремнекислоту в «реакционноспособную». Ниже описываются способы решения этих аналитических задач.

Таким образом, в конденсатах, питательной и химически обессоленной воде кремнекислота может содержаться в форме, определяемой обычным молибдатным методом, и в состоянии, не поддающемся определению этим методом. Такая неопределимая, или нереакционноспособная, кремнекислота представлена дисперсными частичками кварца, алюмосиликатных минералов, например глин. К последним относятся каолин  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , галлуазит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , монмориллонит  $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и некоторые другие минералы.

В котловой воде все эти соединения подвергаются разложению, и входящая в их состав кремнекислота принимает участие во всех процессах наряду с реакционноспособной кремнекислотой. Таким образом, для эксплуатации важно знать общее содержание кремнекислоты во всех водах теплосилового хозяйства. С этой целью кремнекислота, содержащаяся в неопределимом состоянии, должна быть переведена в форму, определяемую обычными способами. Достигается такой перевод обработкой порции воды плавиковой кислотой или сплавлением сухого остатка воды с содой. Оба эти способа равноценны в отношении получаемых результатов, вследствие чего выбор может быть сделан на основании конкретных обстоятельств, т. е. наличия или отсутствия соответствующих реактивов или посуды и прочих соображений.

При анализе обескремненной ионитным способом воды, конденсатов, питательной воды парогенераторов высокого давления и дистиллята испарителей для определения общей концентрации кремнекислоты берут 50 мл пробы. При анализе исходных, известково-коагулированных, умягченных и котловых вод обрабатывают меньшие количества, стремясь, чтобы общее содержание кремнекислоты в пробе не превышало 50 мкг  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Например, при концентрации 1 мг/л берут 50 мл пробы; при концентрации 2 мг/л — не более 25 мл и т. д. При концентрации кремнекислоты, превышающей 5 мг/л, следует применять предварительное разбавление пробы, так как отбор для анализа порции воды

менее 10 мл может вызвать значительную погрешность. Например, при ожидаемой концентрации 40 или 50 мг/л берут 10 мл воды в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят до метки обескремненной водой, тщательно перемешивают и в чашку отбирают 50 мл жидкости.

**Колориметрическое определение концентрации кремнекислоты.** Колориметрический метод определения концентрации кремнекислоты основан на измерении интенсивности окраски синего кремнемолибденового комплекса.

**Необходимые реактивы:**

1) восстанавливающий раствор. Для его приготовления 10 г монометил-р-аминофенол-сульфата и 5 г метабисульфита или сульфита калия при температуре 40–50 °С растворяют в 600 мл дистиллированной обескремненной воды. Отдельно растворяют 75 г метабисульфита или сульфита калия в 300 мл дистиллированной обескремненной воды. Оба раствора сливают вместе и доводят объем до 1 л обескремненной дистиллированной водой;

2) раствор молибдата. Для его приготовления 30 г молибдата аммония растворяют в 600 мл дистиллированной обескремненной воды, добавляют 10 мл 25 %-ного раствора аммиака и обескремненной водой объем раствора доводят до 1 л;

3) раствор кислоты. Для его приготовления к 400 мл дистиллированной обескремненной воды добавляют 30 мл концентрированной серной кислоты и доводят обескремненной водой объем раствора до 1 л.

Все эти растворы должны содержаться в полиэтиленовых, хорошо закрывающихся сосудах. Срок годности восстанавливающего и молибдатного растворов 1 мес.

**Выполнение определения.** В подготовленную пробу вводят 2 мл молибдатного раствора и 2 мл серной кислоты и перемешивают. Спустя 5 мин вводят 2 мл восстанавливающего раствора, перемешивают, доводят обескремненной водой объем жидкости до метки, еще раз перемешивают и через 5 мин колориметрируют на фотоэлектроколориметре ФЭК-М или ФЭКН-57. Сравнение окраски анализируемого раствора ведут с дистиллированной водой.

**Построение расчетного графика.** В мерные колбы емкостью 50 мл вводят различные количества стандартного раствора кремнекислоты, содержащего 1 мг  $\text{SiO}_3^{2-}$  в литре. Вводят 1; 2; 5 и 10 мл стандартного раствора, что соответствует содержанию в пробах 1; 2; 5 и 10 мкг  $\text{SiO}_3^{2-}$ . В одну

колбу стандартный раствор не вводят. Затем в каждую колбу добавляют обескремненную воду до 40 мл, 2 мл молибдатного раствора и 2 мл серной кислоты. Жидкости во всех колбах перемешивают и через 5 мин добавляют к ним по 2 мл восстанавливающего раствора, перемешивают, доводят объем в них до 50 мл обескремненной водой и еще раз перемешивают. Через 5 мин колориметрируют, но сравнение окрасок ведут не с дистиллированной водой, а с той пробой, которая не содержит стандартный раствор кремнекислоты. Расчетный график строят, откладывая по оси абсцисс введенные количества кремнекислоты в микрограммах, а по оси ординат — соответствующие показания красной шкалы левого барабана. Проводят прямую с максимальным приближением к полученным экспериментальным точкам; прямая должна проходить через начало координат.

Результаты колориметрирования, пользуясь расчетным графиком или коэффициентом, выражают в микрограммах  $\text{SiO}_3^{2-}$

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П.1

Выдержки из технических условий на ионообменные материалы, применяемые для обработки воды

### Сульфоуголь. ГОСТ 5696-51

| Показатель   | 1-й сорт     |             | 2-й сорт     |             |
|--|--------------|-------------|--------------|-------------|
|  | Крупный СК-1 | Мелкий СМ-1 | Крупный СК-2 | Мелкий СМ-2 |
| Содержание влаги, %  | 20—40        | 20—40       | 20—40        | 20—40       |
| Обменная емкость, г-экв/м <sup>3</sup>                           | 270          | 360         | 230          | 250         |
| Фракционный состав; массовое содержание зерен, %, диаметром, мм: |              |             |              |             |
| 0,5—1,25   | 65           | —           | 65           | —           |
| более 1,25 (от — до)   | 10—25        | —           | 10—25        | —           |
| менее 0,5 (не более)   | 10           | —           | 10           | —           |
| менее 0,25 (не более)  | 5            | 5           | 5            | 5           |
| 0,25—0,70 (не менее)   | —            | 80          | —            | 80          |
| крупнее 0,7 (не более)   | —            | 15          | —            | 15          |

| Наименование                    | Характеристика           | Обменная емкость,<br>г-экв/м <sup>3</sup> |
|---------------------------------|--------------------------|---|
| <i>Катиониты</i>                |                          |   |
| КУ-2-8 высшего качества         | Сильнокислотный          | 520                                       |
| КУ-2-8, первый сорт             | »                        | 500                                       |
| КУ-2-8 ч. с.                    | »                        | 500                                       |
| КУ-1                            | »                        | 350                                       |
| С-У                             | »                        | 300                                       |
| КБ-2                            | Слабокислотный           | Применяется для<br>нейтрализации          |
| КБ-4                            | »                        |   |
| КУ-23                           | Сильнокислотный          | То же 400                                 |
| КБ-12П                          | Слабокислотный           | 860                                       |
| <i>Аниониты</i>                 |                          |   |
| АВ-17-8, высшая категория       | Сильноосновный I         | 700                                       |
| АВ-17-8, первый сорт            | »                        | 690                                       |
| АВ-17-8 ч. с., высшая категория | »                        | 700                                       |
| АВ-17-8 ч. с., первый сорт      | »                        | 690                                       |
| АВ-20-12П                       | Сильнооснов-<br>ный II   | 650                                       |
| АН-31                           | Слабоосновный            | 800                                       |
| ЭДЭ-10П                         | »                        | 1000                                      |
| АН-22-8                         | »                        | 800                                       |
| АН-221                          | »                        | 800                                       |
| <i>Аниониты зарубежные</i>      |                          |   |
| Дуалит А-101Д                   | Сильноосновный,<br>тип I | 650                                       |
| Зеролит ФФ-ИП                   | То же                    | 700 – 740                                 |
| АТ-660                          | »                        | 700                                       |
| IRA-400                         | »                        | 650                                       |
| Леватит М-500                   | »                        | 600                                       |
| Дуалит А-102-Д                  | То же, тип II            | 750 – 800                                 |
| Варион АД                       | »                        | 850 – 900                                 |
| Леватит М-600                   | »                        | 750                                       |
| IRA-410                         | »                        | 900                                       |

## Предельно допустимая концентрация вредных примесей

| Примесь  | Концентрация,<br>мг/м <sup>3</sup> |
|--|------------------------------------|
| <i>В воздухе (выписка из СН 245-63)</i>                              |                                    |
| Аммиак NH <sub>3</sub>   | 20                                 |
| Ацетон CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                             | 200                                |
| Бензин-растворитель (в пересчете на С)                               | 300                                |
| Бензин топливный (в пересчете на С)                                  | 100                                |
| Бензол C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                 | 20                                 |
| Гидразин N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                               | 0,1                                |
| Дихлорбензол C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>           | 20                                 |
| Керосин (в пересчете на С)   | 300                                |
| Ксилол C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 50                                 |
| Окислы азота (в пересчете на N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )         | 5,0                                |
| Оксид углерода СО  | 20                                 |
| Ртуть металлическая Hg   | 0,01                               |
| Сернистый ангидрид SO <sub>2</sub>                                   | 1,0                                |
| Сернистый ангидрид SO <sub>2</sub>                                   | 10                                 |
| Сероводород H <sub>2</sub> S   | 10                                 |
| Скипидар (в пересчете на С)  | 300                                |
| Спирт метиловый CH <sub>3</sub> OH                                   | 50                                 |
| Спирт этиловый C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                      | 1000                               |
| Тетраэтилсвинец Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>      | 0,005                              |
| Толуол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                 | 50                                 |
| Уайт-спирит (в пересчете на С)                                       | 300                                |
| Углеводороды (в пересчете на С)                                      | 300                                |
| Уксусная кислота CH <sub>3</sub> COOH                                | 5,0                                |
| Фенол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                               | 5,0                                |
| Формальдегид HCON  | 1,0                                |
| Фтористый водород HF   | 0,5                                |
| Хлор Cl <sub>2</sub>   | 1,0                                |
| Хлористый водород (в пересчете на HCl)                               | 5,0                                |
| Цианистый водород и его соли в пересчете на HCN                      | 0,3                                |
| Четыреххлористый углерод CCl <sub>4</sub>                            | 20                                 |
| Пыль при содержании:   |                                    |
| более 70% кристаллической SiO <sub>2</sub>                           | 1,0                                |
| 10-70% свободной SiO <sub>2</sub>                                    | 2,0                                |
| стеклянного или минерального волокна                                 | 3,0                                |
| искусственных абразивов  | 3,0                                |
| цемента, глины и др., не содержащих свободной SiO <sub>2</sub>       | 6,0                                |
| Пыль, не содержащая SiO <sub>2</sub> или других токсичных примесей   | 10                                 |

Таблица П.3

Лимитирующие показатели вредности в воде водоемов санитарно-бытового использования («Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» утверждены 16.05.74 г. № 1166 и Дополнения № 30-1-11 от 17.12.76 г.).  
 Обозначения: СТ – санитарно-токсикологический;  
 ОС – общесанитарный; ОЛ – органолептический

| Ингредиент                            | Предельно допустимая концентрация, мг/л | Лимитирующий показатель | Норма для рыбохозяйственных водоемов, мг/л |
|---------------------------------------|---|-------------------------|--|
| Адипинат натрия                       | 1,0                                     | СТ                      | —  |
| Аммиак (по азоту)                     | 2,0                                     | СТ                      | 0,05                                       |
| Бензин                                | 0,1                                     | СТ                      | —  |
| Бензол                                | 0,5                                     | СТ                      | 0,5  |
| Ванадий                               | 0,1                                     | СТ                      | —  |
| Гидразин                              | 0,01                                    | СТ                      | —  |
| ДДТ                                   | 0,1                                     | СТ                      | Отсутствие                                 |
| Крезолы                               | 0,004                                   | СТ                      | —  |
| Кадмий                                | 0,01                                    | СТ                      | 0,005                                      |
| Кобальт                               | 1,0                                     | СТ                      | 0,01                                       |
| Малеиновый ангидрид                   | 1,0                                     | СТ                      | —  |
| Метанол                               | 3,0                                     | СТ                      | —  |
| Мышьяк (кроме органического)          | 0,05                                    | СТ                      | 0,05                                       |
| Медь                                  | 1,0                                     | СТ                      | 0,001                                      |
| Магний                                | —                                       | —                       | 50,0                                       |
| Никель                                | 0,1                                     | СТ                      | 0,01                                       |
| Нефть многосернистая                  | 0,1                                     | СТ                      | 0,05                                       |
| Нефть прочая                          | 0,3                                     | СТ                      | 0,05                                       |
| Нитраты (по азоту)                    | 10,0                                    | СТ                      | —  |
| ОП-7                                  | 0,4                                     | СТ                      | 0,3  |
| ОП-10                                 | 1,5                                     | СТ                      | 0,5  |
| Пиридин                               | 0,2                                     | СТ                      | —  |
| Пиперидин                             | 0,06                                    | СТ                      | —  |
| Ртуть                                 | 0,005                                   | СТ                      | —  |
| Свинец                                | 0,1                                     | СТ                      | 0,1  |
| Силикат натрия (по SiO <sub>3</sub> ) | 50,0                                    | СТ                      | —  |
| Трикрезилфосфат                       | 0,005                                   | СТ                      | —  |
| Уротропин                             | 0,5                                     | СТ                      | —  |
| Формальдегид                          | 0,05                                    | СТ                      | 0,1  |
| Фтор (но и не меньше 0,5)             | 1,5                                     | СТ                      | —  |
| Фенол                                 | 0,001                                   | ОЛ                      | 0,001                                      |
| Хлор активный                         | Отсутствие                              | ОС                      | Отсутствие                                 |
| Хроматы                               | 0,1                                     | ОЛ                      | —  |
| Хром                                  | 0,5                                     | ОЛ                      | —  |
| Четыреххлористый углерод              | 5,0                                     | ОЛ                      | —  |
| Цинк                                  | 1,0                                     | ОС                      | 0,01                                       |



**Плотность и концентрация водных растворов некоторых  
реагентов (при 20°C)**

| Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация |       | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация |       |
|---------------------------------|--------------|-------|---------------------------------|--------------|-------|
|                                 | г/100 г      | г/л   |                                 | г/100 г      | г/л   |
| <i>Азотная кислота</i>          |              |       |                                 |              |       |
| 1,004                           | 1            | 10,04 | 1,339                           | 55           | 736,6 |
| 1,009                           | 2            | 20,18 | 1,367                           | 60           | 820,0 |
| 1,015                           | 3            | 30,44 | 1,391                           | 65           | 904,3 |
| 1,020                           | 4            | 40,80 | 1,413                           | 70           | 989,4 |
| 1,026                           | 5            | 51,28 | 1,434                           | 75           | 1075  |
| 1,031                           | 6            | 61,87 | 1,452                           | 80           | 1162  |
| 1,037                           | 7            | 72,58 | 1,459                           | 82           | 1196  |
| 1,043                           | 8            | 83,42 | 1,456                           | 84           | 1231  |
| 1,049                           | 9            | 94,37 | 1,472                           | 86           | 1266  |
| 1,054                           | 10           | 105,4 | 1,477                           | 88           | 1300  |
| 1,066                           | 12           | 127,9 | 1,483                           | 90           | 1334  |
| 1,078                           | 14           | 150,9 | 1,485                           | 91           | 1351  |
| 1,090                           | 16           | 174,4 | 1,487                           | 92           | 1368  |
| 1,103                           | 18           | 198,5 | 1,489                           | 93           | 1385  |
| 1,115                           | 20           | 223,0 | 1,491                           | 94           | 1402  |
| 1,147                           | 25           | 286,7 | 1,493                           | 95           | 1419  |
| 1,800                           | 30           | 354,0 | 1,495                           | 96           | 1435  |
| 1,214                           | 35           | 424,9 | 1,497                           | 97           | 1452  |
| 1,246                           | 40           | 498,5 | 1,501                           | 98           | 1471  |
| 1,278                           | 45           | 575,2 | 1,506                           | 99           | 1491  |
| 1,310                           | 50           | 655,0 | 1,513                           | 100          | 1513  |
| <i>Серная кислота</i>           |              |       |                                 |              |       |
| 1,005                           | 1            | 10,04 | 1,445                           | 55           | 794,8 |
| 1,012                           | 2            | 20,24 | 1,498                           | 60           | 898,8 |
| 1,018                           | 3            | 30,55 | 1,553                           | 65           | 1010  |
| 1,025                           | 4            | 41,00 | 1,611                           | 70           | 1127  |
| 1,032                           | 5            | 51,58 | 1,669                           | 75           | 1252  |
| 1,038                           | 6            | 62,31 | 1,727                           | 80           | 1382  |
| 1,045                           | 7            | 73,17 | 1,749                           | 82           | 1434  |
| 1,052                           | 8            | 84,18 | 1,769                           | 84           | 1486  |
| 1,059                           | 9            | 95,32 | 1,787                           | 86           | 1537  |
| 1,066                           | 10           | 106,6 | 1,802                           | 88           | 1586  |
| 1,080                           | 12           | 129,6 | 1,814                           | 90           | 1633  |
| 1,095                           | 14           | 153,3 | 1,819                           | 91           | 1656  |
| 1,109                           | 16           | 177,5 | 1,824                           | 92           | 1678  |
| 1,124                           | 18           | 202,3 | 1,828                           | 93           | 1700  |
| 1,139                           | 20           | 227,9 | 1,8312                          | 94           | 1721  |
| 1,178                           | 25           | 294,6 | 1,8337                          | 95           | 1742  |
| 1,219                           | 30           | 365,6 | 1,8355                          | 96           | 1762  |
| 1,260                           | 35           | 441,0 | 1,8363                          | 97           | 1781  |
| 1,303                           | 40           | 521,1 | 1,8365                          | 98           | 1799  |

| Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация |       | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация |       |
|---------------------------------|--------------|-------|---------------------------------|--------------|-------|
|                                 | г/100 г      | г/л   |                                 | г/100 г      | г/л   |
| 1,348                           | 45           | 606,4 | 1,8342                          | 99           | 1816  |
| 1,395                           | 50           | 697,5 | 1,8305                          | 100          | 1831  |
| <i>Соляная кислота</i>          |              |       |                                 |              |       |
| 1,003                           | 1            | 10,09 | 1,108                           | 22           | 243,8 |
| 1,008                           | 2            | 20,16 | 1,119                           | 24           | 268,5 |
| 1,018                           | 4            | 40,72 | 1,129                           | 26           | 293,5 |
| 1,028                           | 6            | 61,67 | 1,139                           | 28           | 319,0 |
| 1,038                           | 8            | 83,01 | 1,149                           | 30           | 344,8 |
| 1,047                           | 10           | 104,7 | 1,159                           | 32           | 371,0 |
| 1,057                           | 12           | 126,9 | 1,169                           | 34           | 397,5 |
| 1,068                           | 14           | 149,5 | 1,179                           | 36           | 424,4 |
| 1,078                           | 16           | 172,4 | 1,189                           | 38           | 451,6 |
| 1,088                           | 18           | 195,8 | 1,198                           | 40           | 479,2 |
| 1,099                           | 20           | 219,6 |                                 |              |       |
| <i>Фосфорная кислота</i>        |              |       |                                 |              |       |
| 1,004                           | 1            | 10,04 | 1,254                           | 40           | 501,6 |
| 1,009                           | 2            | 20,18 | 1,299                           | 45           | 581,9 |
| 1,020                           | 4            | 40,80 | 1,335                           | 50           | 667,5 |
| 1,031                           | 6            | 61,85 | 1,379                           | 55           | 758,5 |
| 1,042                           | 8            | 83,35 | 1,426                           | 60           | 855,6 |
| 1,053                           | 10           | 105,3 | 1,475                           | 65           | 958,8 |
| 1,065                           | 12           | 127,8 | 1,526                           | 70           | 1068  |
| 1,076                           | 14           | 150,7 | 1,579                           | 75           | 1184  |
| 1,089                           | 16           | 174,1 | 1,633                           | 80           | 1306  |
| 1,101                           | 18           | 198,1 | 1,689                           | 85           | 1436  |
| 1,113                           | 20           | 222,7 | 1,746                           | 90           | 1571  |
| 1,126                           | 22           | 247,8 | 1,770                           | 92           | 1628  |
| 1,140                           | 24           | 273,5 | 1,794                           | 94           | 1686  |
| 1,153                           | 26           | 299,8 | 1,819                           | 96           | 1746  |
| 1,167                           | 28           | 326,6 | 1,844                           | 98           | 1807  |
| 1,181                           | 30           | 354,2 | 1,870                           | 100          | 1870  |
| 1,216                           | 35           | 425,6 |                                 |              |       |
| <i>Аммиак</i>                   |              |       |                                 |              |       |
| 0,998                           | 0,047        | 0,46  | 0,930                           | 17,85        | 165,8 |
| 0,990                           | 1,89         | 18,7  | 0,920                           | 20,88        | 191,8 |
| 0,980                           | 4,27         | 41,8  | 0,910                           | 24,03        | 218,3 |
| 0,970                           | 6,75         | 65,3  | 0,900                           | 27,33        | 245,5 |
| 0,960                           | 9,34         | 89,6  | 0,890                           | 30,68        | 272,7 |
| 0,950                           | 12,03        | 114,1 | 0,880                           | 34,35        | 302,0 |
| 0,940                           | 14,88        | 139,6 |                                 |              |       |

| Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация |       | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация |       |
|---------------------------------|--------------|-------|---------------------------------|--------------|-------|
|                                 | г/100 г      | г/л   |                                 | г/100 г      | г/л   |
| <i>Едкое кали</i>               |              |       |                                 |              |       |
| 1,000                           | 0,197        | 1,96  | 1,100                           | 11,03        | 121,2 |
| 1,005                           | 0,743        | 7,46  | 1,150                           | 16,26        | 186,8 |
| 1,010                           | 1,295        | 13,07 | 1,200                           | 21,38        | 256,4 |
| 1,015                           | 1,84         | 18,68 | 1,250                           | 26,34        | 329,4 |
| 1,020                           | 2,38         | 24,30 | 1,300                           | 31,15        | 405,1 |
| 1,025                           | 2,93         | 30,07 | 1,310                           | 32,09        | 420,3 |
| 1,030                           | 3,48         | 35,85 | 1,320                           | 33,03        | 436,0 |
| 1,035                           | 4,03         | 41,75 | 1,330                           | 33,97        | 451,7 |
| 1,040                           | 4,58         | 47,58 | 1,340                           | 34,90        | 467,7 |
| 1,045                           | 5,12         | 53,53 | 1,350                           | 35,82        | 483,7 |
| 1,050                           | 5,66         | 59,48 | 1,355                           | 36,28        | 491,5 |
| 1,060                           | 6,74         | 71,26 | 1,360                           | 36,73        | 499,4 |
| 1,070                           | 7,82         | 83,60 | 1,365                           | 37,19        | 507,8 |
| 1,080                           | 8,89         | 95,95 | 1,370                           | 37,65        | 515,7 |
| 1,090                           | 9,96         | 108,9 |                                 |              |       |
| <i>Едкий натр</i>               |              |       |                                 |              |       |
| 1,001                           | 0,159        | 1,59  | 1,100                           | 9,19         | 101,1 |
| 1,005                           | 0,602        | 6,04  | 1,150                           | 13,73        | 157,9 |
| 1,010                           | 1,04         | 10,56 | 1,200                           | 18,25        | 219,0 |
| 1,015                           | 1,49         | 15,12 | 1,250                           | 22,82        | 285,2 |
| 1,020                           | 1,94         | 19,76 | 1,300                           | 27,41        | 356,2 |
| 1,025                           | 2,39         | 24,44 | 1,310                           | 28,33        | 371,1 |
| 1,030                           | 2,84         | 29,24 | 1,320                           | 29,26        | 386,2 |
| 1,035                           | 3,29         | 34,04 | 1,330                           | 30,20        | 401,6 |
| 1,040                           | 3,74         | 38,84 | 1,340                           | 31,14        | 417,2 |
| 1,045                           | 4,20         | 43,88 | 1,350                           | 32,10        | 433,2 |
| 1,050                           | 4,65         | 48,88 | 1,355                           | 32,58        | 441,2 |
| 1,060                           | 5,56         | 58,96 | 1,360                           | 33,06        | 449,6 |
| 1,070                           | 6,47         | 69,24 | 1,365                           | 33,54        | 458,0 |
| 1,080                           | 7,38         | 79,68 | 1,370                           | 34,03        | 466,0 |
| 1,090                           | 8,28         | 90,28 |                                 |              |       |
| <i>Углекислый натрий</i>        |              |       |                                 |              |       |
| 1,000                           | 0,19         | 1,9   | 1,100                           | 9,75         | 107,3 |
| 1,005                           | 0,67         | 6,7   | 1,110                           | 10,68        | 118,5 |
| 1,010                           | 1,14         | 11,6  | 1,120                           | 11,60        | 130,0 |
| 1,015                           | 1,62         | 16,4  | 1,130                           | 12,52        | 141,5 |
| 1,020                           | 2,10         | 21,4  | 1,140                           | 13,45        | 153,3 |
| 1,030                           | 3,05         | 31,4  | 1,150                           | 14,35        | 165,1 |
| 1,040                           | 4,03         | 41,9  | 1,160                           | 15,20        | 176,3 |
| 1,050                           | 4,98         | 52,3  | 1,170                           | 16,03        | 187,5 |

Продолжение табл. П.4

| Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация |       | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация |       |
|---------------------------------|--------------|-------|---------------------------------|--------------|-------|
|                                 | г/100 г      | г/л   |                                 | г/100 г      | г/л   |
| 1,060                           | 5,95         | 63,6  | 1,175                           | 16,45        | 193,2 |
| 1,070                           | 6,90         | 73,8  | 1,180                           | 16,87        | 199,1 |
| 1,080                           | 7,85         | 84,8  | 1,185                           | 17,30        | 204,0 |
| 1,090                           | 8,80         | 95,9  | 1,190                           | 17,70        | 210,6 |
| <i>Хлористый натрий</i>         |              |       |                                 |              |       |
| 1,005                           | 1            | 10,1  | 1,109                           | 15           | 166   |
| 1,013                           | 2            | 20,3  | 1,116                           | 16           | 179   |
| 1,020                           | 3            | 30,6  | 1,124                           | 17           | 191   |
| 1,027                           | 4            | 41,1  | 1,132                           | 18           | 204   |
| 1,034                           | 5            | 51,7  | 1,140                           | 19           | 217   |
| 1,041                           | 6            | 62,5  | 1,128                           | 20           | 230   |
| 1,049                           | 7            | 73,4  | 1,156                           | 21           | 243   |
| 1,056                           | 8            | 84,5  | 1,164                           | 22           | 256   |
| 1,063                           | 9            | 95,6  | 1,172                           | 23           | 270   |
| 1,071                           | 10           | 107,1 | 1,180                           | 24           | 283   |
| 1,078                           | 11           | 118   | 1,189                           | 25           | 297   |
| 1,086                           | 12           | 130   | 1,197                           | 26           | 311   |
| 1,093                           | 13           | 142   | 1,200                           | 26,4         | 318   |
| 1,101                           | 14           | 154   |                                 |              |       |

Продолжение табл. П.4

*Этиловый спирт*

| Концентрация<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, % |          | Плотность<br>(при 15°C),<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, % |          | Плотность<br>(при 15°C),<br>г/см <sup>3</sup> |
|---|----------|---|---|----------|---|
| объемная  | массовая |   | объемная  | массовая |   |
| 1   | 0,8      | 0,9976  | 60  | 52,2     | 0,9131  |
| 2   | 1,6      | 0,9962  | 70  | 72,4     | 0,8896  |
| 3   | 2,4      | 0,9947  | 75  | 67,9     | 0,8769  |
| 4   | 3,2      | 0,9933  | 80  | 73,6     | 0,8635  |
| 5   | 4,0      | 0,9920  | 82  | 75,9     | 0,8579  |
| 6   | 4,6      | 0,9906  | 84  | 78,2     | 0,8521  |
| 7   | 5,6      | 0,9894  | 86  | 80,7     | 0,8462  |
| 8   | 6,4      | 0,9882  | 88  | 83,1     | 0,8400  |
| 9   | 7,3      | 0,9870  | 90  | 85,7     | 0,8336  |
| 10  | 8,1      | 0,9858  | 91  | 87,0     | 0,8302  |
| 12  | 9,7      | 0,9835  | 92  | 88,3     | 0,8268  |
| 14  | 11,3     | 0,9813  | 93  | 89,7     | 0,8232  |
| 16  | 13,0     | 0,9792  | 94  | 91,0     | 0,8196  |
| 18  | 14,6     | 0,9772  | 95  | 92,4     | 0,8158  |

| Концентрация<br>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> OH, % |          | Плотность<br>(при 15°С),<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрация<br>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> OH, % |          | Плотность<br>(при 15°С),<br>г/см <sup>3</sup> |
|---|----------|---|---|----------|---|
| объемная  | массовая |   | объемная  | массовая |   |
| 20  | 16,3     | 0,9752  | 96  | 93,9     | 0,8117  |
| 25  | 20,5     | 0,9701  | 97  | 95,3     | 0,8077  |
| 30  | 24,7     | 0,9647  | 98  | 96,8     | 0,8033  |
| 35  | 29,0     | 0,9558  | 99  | 98,4     | 0,7986  |
| 40  | 33,4     | 0,9512  | 100   | 100,0    | 0,7936  |
| 50  | 42,5     | 0,9339  |   |          |   |

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |            |
|--|------------|
| Предисловие . . . . .  | 3          |
| <b>Глава первая. Основы физико-химической характеристики воды и водных растворов . . . . .</b> | <b>6</b>   |
| 1.1. Некоторые сведения из физики и химии . . . . .  | 6          |
| 1.2. Строение молекул . . . . .  | 20         |
| 1.3. Водные растворы; электролиты; диссоциация . . . . .                                       | 24         |
| 1.4. Измерение концентрации растворов . . . . .  | 28         |
| <b>Глава вторая. Электрические станции . . . . .</b>   | <b>32</b>  |
| 2.1. Классификация электростанций . . . . .  | 32         |
| 2.2. Чисто конденсационные электростанции (КЭС) и их основное оборудование . . . . .           | 35         |
| 2.3. Теплофикационные электростанции (ТЭС), отдающие электроэнергию, тепло и пар . . . . .     | 40         |
| 2.4. Теплофикационные электростанции, отдающие электроэнергию, тепло и питьевую воду . . . . . | 43         |
| 2.5. Атомные электростанции (АЭС) . . . . .  | 45         |
| <b>Глава третья. Вода в технике . . . . .</b>  | <b>48</b>  |
| 3.1. Применение воды в промышленности . . . . .  | 48         |
| 3.2. Применение воды в теплоэнергетике . . . . .   | 51         |
| <b>Глава четвертая. Осветление воды . . . . .</b>  | <b>53</b>  |
| 4.1. Грубодисперсные и коллоидные примеси природных вод . . . . .                              | 53         |
| 4.2. Обработка воды коагуляторами . . . . .  | 55         |
| 4.3. Повышение эффективности осветления воды . . . . .   | 59         |
| 4.4. Аппараты-осветлители . . . . .  | 61         |
| 4.5. Фильтрование воды . . . . .   | 64         |
| <b>Глава пятая. Умягчение воды . . . . .</b>   | <b>74</b>  |
| 5.1. Значение жесткости воды . . . . .   | 74         |
| 5.2. Методы осаждения . . . . .  | 74         |
| 5.3. Аппараты для умягчения воды методами осаждения . . . . .                                  | 77         |
| 5.4. Известкование воды . . . . .  | 80         |
| 5.5. Умягчение воды катионированием . . . . .  | 81         |
| <b>Глава шестая. Обессоливание воды . . . . .</b>  | <b>112</b> |
| 6.1. Методы обессоливания воды . . . . .   | 112        |
| 6.2. Ионообменное обессоливание воды . . . . .   | 113        |
| 6.3. Фильтры для ионообменного обессоливания воды . . . . .                                    | 115        |

|   |            |
|---|------------|
| 6.4. Ионнообменные обессоливающие установки и особенности их эксплуатации . . . . .   | 117        |
| 6.5. Термическое обессоливание воды . . . . .   | 121        |
| 6.6. Электродиализный метод обессоливания воды . . . . .  | 124        |
| <b>Глава седьмая. Деаэрация воды . . . . .</b>  | <b>125</b> |
| 7.1. Общие положения . . . . .  | 125        |
| 7.2. Термические способы удаления растворенного кислорода . . . . .   | 130        |
| 7.3. Химические способы удаления растворенного кислорода . . . . .  | 134        |
| <b>Глава восьмая. Механизация и автоматизация водоподготовительных установок . . . . .</b>  | <b>137</b> |
| 8.1. Общие положения . . . . .  | 137        |
| 8.2. Механизация и автоматизация реагентно-складского хозяйства . . . . .   | 140        |
| 8.3. Автоматизация фильтров . . . . .   | 144        |
| 8.4. Ионитные фильтры непрерывного действия . . . . .   | 151        |
| <b>Глава девятая. Водный режим котлов . . . . .</b>   | <b>153</b> |
| 9.1. Общие положения . . . . .  | 153        |
| 9.2. Распределение примесей питательной воды в прямоточных котлах . . . . .   | 158        |
| 9.3. Распределение примесей питательной воды в котлах барабанного типа . . . . .  | 166        |
| 9.4. Процессы накипеобразования в котлах . . . . .  | 171        |
| 9.5. Требования к качеству пара . . . . .   | 176        |
| <b>Глава десятая. Сточные воды ТЭС и технология их обезжиривания . . . . .</b>  | <b>179</b> |
| 10.1. Общая характеристика стоков ТЭС . . . . .   | 179        |
| 10.2. Теплые воды . . . . .   | 181        |
| 10.3. Воды гидрозолоудаления . . . . .  | 185        |
| 10.4. Обмывочные воды . . . . .   | 189        |
| 10.5. Нефтезагрязненные воды . . . . .  | 191        |
| 10.6. Воды химводоочисток . . . . .   | 193        |
| 10.7. Отработавшие растворы от промывок и консервации теплосилового оборудования . . . . .  | 195        |
| <b>Глава одиннадцатая. Операции, выполняемые при контроле водно-химических режимов и работе водоподготовки . . . . .</b>  | <b>198</b> |
| 11.1. Отбор проб для анализа . . . . .  | 198        |
| 11.2. Весовой метод . . . . .   | 201        |
| 11.3. Объемный метод . . . . .  | 205        |
| 11.4. Колориметрический метод . . . . .   | 208        |
| 11.5. Пламяфотометрический метод . . . . .  | 218        |
| 11.6. Техника некоторых операций . . . . .  | 219        |
| <b>Глава двенадцатая. Методы определений основных показателей качества воды при эксплуатационном контроле водоподготовки и водно-химического режима . . . . .</b> | <b>230</b> |
| 12.1. Основные сведения . . . . .   | 230        |
| 12.2. Состояние растворенных веществ . . . . .  | 233        |

|   |     |
|---|-----|
| 12.3. Объем оперативного химического контроля воды и пара . . . . . | 239 |
| 12.4. Определение жесткости воды . . . . .                          | 242 |
| 12.5. Определение щелочности воды . . . . .                         | 253 |
| 12.6. Определение концентрации в воде водородных ионов . . . . .    | 257 |
| 12.7. Определение концентрации в воде углекислоты . . . . .         | 259 |
| 12.8. Определение концентрации в воде фосфатов . . . . .            | 271 |
| 12.9. Определение концентрации в воде железа . . . . .              | 282 |
| 12.10. Определение концентрации в воде кремнекислоты . . . . .      | 288 |
| Приложения . . . . .  | 292 |



**СЕМЕН МАРКОВИЧ ГУРВИЧ,  
ЮРИЙ МАКСИМОВИЧ КОСТРИКИН**

**Оператор водоподготовки**

Редактор *Н. П. Субботина*

Редактор издательства *Т. И. Мушинска*

Обложка художника *А. Я. Коршунова*

Художественный редактор *Д. И. Чернышев*

Технический редактор *Н. П. Собакина*

Корректор *Г. А. Полонская*

ИБ № 1942

---

Сдано в набор 02.06.80. Подписано в печать 03.02.81. Т-00970. Формат 84×108<sup>1/32</sup>. Бумага офсетная № 1. Гарн. шрифта таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15,96. Уч.-изд. л. 16,69. Тираж 30 000 экз. Заказ 924. Цена 1 р. 20 к.

---

Энергоиздат. 113114. Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

---

Набрано ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Ленинградским производственно-техническим объединением «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, П-136, Чкаловский пр., 15

Отпечатано Ленинградской фабрикой офсетной печати № 1 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 197101, Ленинград, П-101, ул. Мира, 3.